

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Chimie Inorganique

Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare

Présentée par Arnaud QUINTAS

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Soutenue le 28 septembre 2007

Devant le jury composé de :

M. Lionel MONTAGNE
M. Guy MATZEN
M. Georges CALAS
M. Yannick LEFRERE
Mme Valérie PETITJEAN
M. Didier GOURIER
M. Daniel CAURANT
M. Jean-Luc DUSSOSSOY

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

cations	coordinence	rayon ionique (Å)
Li ⁺	4	0,59
Na ⁺	6	1,02
K ⁺	8	1,51
Rb ⁺	8	1,61
Cs ⁺	8	1,74
Mg ²⁺	4	0,57
Ca ²⁺	6	1,00
Sr ²⁺	8	1,26
Ba ²⁺	8	1,42
La ³⁺	7	1,100
	9	1,216
Pr ³⁺	7	1,06*
	9	1,179
Nd ³⁺	7	1,04*
	9	1,163
Sm ³⁺	7	1,02
	9	1,132
Eu ³⁺	7	1,01
	9	1,120
Gd ³⁺	7	1,00
	9	1,107
Y ³⁺	7	0,96
	9	1,075
Er ³⁺	7	0,945
	9	1,062
Yb ³⁺	7	0,925
	9	1,042
Lu ³⁺	7	0,92*
	9	1,032

Table des rayons ioniques

(* : valeur calculée par interpolation avec différentes coordinences)

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Chimie Inorganique

Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare

Présentée par Arnaud QUINTAS

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Soutenue le 28 septembre 2007

Devant le jury composé de :

M. Lionel MONTAGNE
M. Guy MATZEN
M. Georges CALAS
M. Yannick LEFRERE
Mme Valérie PETITJEAN
M. Didier GOURIER
M. Daniel CAURANT
M. Jean-Luc DUSSOSSOY

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examinateur
Examinateur
Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au *Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris* de l'*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris*. Je tiens à remercier **Daniel Vivien** et **Didier Gourier**, directeurs successifs du laboratoire, pour m'y avoir accueilli dans le cadre de ce travail de recherche. Je remercie également le CEA de Marcoule et plus particulièrement **Roger Boen**, chef du *Service du Conditionnement des Déchets et Vitrification* et **Thierry Advocat**, responsable du *Laboratoire d'Etude de Base sur les Verres*, d'avoir proposer et financé ce sujet de thèse.

Je remercie **M. Calas** d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury de thèse et Messieurs **Guy Matzen** et **Lionel Montagne**, les rapporteurs de ce travail, pour le soin qu'ils ont apporté à examiner ce document. Je suis également reconnaissant envers M. **Yannick Lefrère** et Mme **Valérie Petitjean** d'avoir bien voulu faire partie du jury et de l'intérêt qu'ils ont manifesté sur ce sujet.

Cette thèse a d'abord été réalisée sous la direction du professeur **Noël Baffier** puis, suite à son départ en retraite, sous la direction du professeur **Didier Gourier**. Je les remercie tous deux pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoigné.

Sans nul doute, mes plus vifs remerciements vont à **Daniel Caurant** pour son encadrement au jour le jour. Il a fait preuve à mon égard d'une disponibilité sans égale et a su entretenir mon appétit par de nombreuses et passionnantes discussions scientifiques. Je lui en suis très reconnaissant. J'adresse également un profond remerciement à **Odile Majérus** pour avoir suivi mon travail de près et son aide précieuse apportée durant ces trois années.

Je remercie également vivement **Jean-Luc Dussossoy** pour sa très grande gentillesse, pour m'avoir accompagné tout au long de ce travail, et pour avoir toujours fait en sorte de faciliter mes démarches vis-à-vis du CEA de Marcoule.

Par son travail de microthèse effectué au LCMCP, **Marion Lenoir** a contribué à cette étude. Je la remercie pour son enthousiasme et son attachement à ce sujet. Je lui souhaite bonne chance pour sa thèse entreprise au CEA de Marcoule. J'en profite pour adresser tous mes encouragements à **Magalie Saluden** qui travaille également à Marcoule sur une problématique « vitreuse ».

Je tiens à adresser mes remerciements aux membres du labo des verres de Marcoule, en particulier, **Bruno Penelon** qui a réalisé de nombreuses mesures ATD, **Thierry Blisson** pour avoir participé à la synthèse d'un verre et **Pascale Deroite** qui s'est occupée des ordres de mission et des commandes de billets de train...

Ce travail de thèse est le fruit de nombreuses collaborations :

Le travail RMN exposé dans ce manuscrit est le fruit d'une intense collaboration avec **Thibault Charpentier**. Je tiens à le remercier vivement pour l'intérêt qu'il a fait preuve pour cette étude et pour l'enthousiasme perpétuel qu'il porte à son travail. Toutes nos discussions m'ont été d'une aide précieuse.

Je tiens à remercier profondément **Philippe Vermaut** d'avoir accepté de donner de son temps pour la microscopie électronique en transmission et **Patrick Bassoul** pour l'accès au MET de l'ESPCI. Je voudrais également remercier **Luc Robbiola** pour avoir toujours répondu présent lorsqu'un problème se présentait en microscopie électronique à balayage.

Je remercie également **Konstantin Klementiev** et **Adam Webb** pour leur aide lors des sessions EXAFS sur le synchrotron HASYLAB à Hambourg, **Olivier Rouer** pour m'avoir accueilli et formé à la microsonde électronique et **Daniel Neuville** pour m'avoir initié à la spectrométrie Raman.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres (ou ex-membres) du laboratoire avec qui cela a été un véritable plaisir de passer ces trois années de thèses, notamment **Isabelle, Hélène et Jean-Baptiste** du secrétariat dont la bonne humeur et la gentillesse m'ont vraiment touché. Mes nombreux déménagements au sein du LCMCP m'ont valu d'apprendre à connaître plus particulièrement **Jean-Claude Badot** (dont les courbes en demi-cercle demeureront pour moi un mystère éternel), **Edmond Francke** (dit « le beau gosse ») et **Patrick Aschehoug** (qui ne jure que par un certain Frank Zappa) que je remercie vivement pour leur joie de vivre. Je voudrais également saluer **Jean-François** et **Pascal Loiseau**, mes compagnons de chanson avec qui cela a été un régal d'animer les repas de fin d'année au labo.

Merci également à tous les thésards du labo qui contribuent à faire perdurer une ambiance de travail très agréable. Merci aux « anciens » : **Isabelle, Virginie, Ludivine, Lionel** et aux « moins anciens » : **Cyrille, Yohan, Audrey, Pauline, Olivier S., Géraldine**. Merci également aux thésards actuels : **Jessica, Hélène, Philippe, Olivier D., Pierre-Olivier, Sébastien, Florian** et aux petits nouveaux : **Aurélie et Nicolas** à qui je souhaite bonne chance pour la suite. Je remercie enfin **Lucian** et **Chaouki** qui ont su, par leur culture étrangère, apporter au labo une touche d'exotisme.

Je remercie enfin mes **parents** et mon frère **Geoffrey** pour leur soutien sans faille. Pour terminer cette longue liste, merci à celle qui m'a accompagné pendant ces trois ans et qui fut successivement mon amie, ma fiancée et enfin ma femme: **Ke** (merci également à ma belle famille). J'ai aussi une pensée particulière pour mon grand-père qui nous a quitté pendant la thèse.

A mes parents

Sommaire général

Introduction générale

CHAPITRE 1 . INTRODUCTION : DE L'ORIGINE DES DECHETS NUCLEAIRES AU CHOIX D'UNE MATRICE VITREUSE DE STOCKAGE

I. LA PRODUCTION DES DECHETS NUCLEAIRES EN FRANCE	4
I.1. Origine des déchets radioactifs	4
I.1.1. La radioactivité : un phénomène naturel maîtrisé par l'homme	4
I.1.2. Diverses sources et divers types de déchets.....	6
I.2. Le retraitement des déchets de haute activité issus du cycle électronucléaire.....	7
I.2.1. Pourquoi retraiter les déchets?.....	7
I.2.2. Les étapes du retraitement	8
I.3. Les solutions de produits de fission	9
I.3.1. Description des solutions de PF	9
I.3.2. Evolution de l'inventaire radiotoxique au cours du temps	11
II. LE CONFINEMENT DES DECHETS RADIOACTIFS DE HAUTE ACTIVITE	12
II.1. Pourquoi confiner les déchets ?	12
II.2. Les matrices céramiques et vitrocéramiques	12
II.2.1. Confinement global de tous les déchets	12
II.2.2. Le confinement spécifique dans le cadre de la séparation poussée.....	13
II.3. Les matrices vitreuses.....	14
II.4. Les procédés de vitrification.....	15
III. EVOLUTION DES COMBUSTIBLES ET DE LA COMPOSITION DES DECHETS	17
III.1. Combustibles à haut taux de combustion.....	17
III.2. Nouvelles compositions de solutions de déchets	18
III.3. Les contraintes pour l'élaboration d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement	20
IV. CHOIX DES VERRES RICHES EN TERRES RARES COMME MATRICE DE CONFINEMENT DES DECHETS ISSUS DE COMBUSTIBLES A HAUT TAUX DE COMBUSTION.	21
IV.1. Intérêt des verres riches en terres rares	21
IV.2. Développement d'une nouvelle matrice vitreuse riche en terres rares pour confiner les déchets de type UOX3.....	21
IV.3. Nécessité de travailler sur une composition simplifiée : le verre A.....	22
V. ENJEUX DE CETTE ETUDE	24
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE 1	25

CHAPITRE 2 . ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

I. DESCRIPTION STRUCTURALE DES VERRES D'OXYDES	28
I.1. Description générale de la structure et des propriétés des verres	28
I.2. Les verres de silicates	29
I.2.1. Le verre de silice.....	29
I.2.2. Action des ions modificateurs dans les verres silicatés	30
I.3. Les verres de borates	38
I.3.1. Le verre B ₂ O ₃	39
I.3.2. Ajout d'ions modificateurs à B ₂ O ₃	39
I.4. Les verres de borosilicates.....	41
I.5. L'aluminium dans les verres.....	44
I.5.1. Les verres d'aluminosilicates	44
I.5.2. Les verres d'aluminoborosilicates	46
I.6. Incorporation des terres rares dans les verres aluminoborosilicatés.....	47
I.7. Incorporation du zirconium dans les verres silicatés.....	49
II. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA PHASE APATITE	50
II.1. Structure cristallographique	51
II.2. Une grande souplesse de composition	52
II.2.1. Les britholites pour le confinement des actinides	53
II.2.2. Les apatites silicatées contenant des terres rares.....	53
III. BILAN DES TRAVAUX ANTERIEURS MENES SUR L'ETUDE STRUCTURALE ET LA CRISTALLISATION DU VERRE A.....	55
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE 2.....	58

CHAPITRE 3 . SYNTHES ET METHODES EXPERIMENTALES

I. STRATÉGIE.....	63
I.1. Objectifs	63
I.2. Les différentes séries de verres	64
II. SYNTHÈSES DES VERRES ET DES CÉRAMIQUES.....	65
II.1. Les verres	65
II.1.1. Compositions des verres.....	65
II.1.2. Méthode d'élaboration des verres	67
II.2. Les verres étalons	70
II.3. Les céramiques apatites.....	70
III. TECHNIQUES D'ANALYSES EMPLOYÉES	71
III.1. Caractérisation macroscopique des verres.....	71
III.1.1. Densité	71
III.1.2. Analyse thermique différentielle.....	72
III.2. Techniques spectroscopiques.....	72
III.2.1. Absorption optique.....	72
III.2.2. EXAFS.....	76
III.2.3. RMN	76
III.2.4. Raman	79

IV. LES TRAITEMENTS THERMIQUES	81
IV.1. Refroidissement lent	81
IV.2. Nucléation et croissance	82
IV.3. Techniques employées pour caractériser les échantillons partiellement cristallisés	83
IV.3.1. Diffraction des rayons X.....	83
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	83
IV.3.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	83
IV.3.4. Microsonde électronique	84

CHAPITRE 4 . ROLE DES IONS MODIFICATEURS SODIUM ET CALCIUM

I. CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	86
I.1. Particularités de synthèse.....	86
I.2. Etude de la densité.....	89
I.3. Etude de la température de transition vitreuse.....	90
II. STRUCTURE DU RESEAU VITREUX	92
II.1. Spectroscopie RMN	93
II.1.1. RMN ²⁹ Si.....	93
II.1.2. RMN ²⁷ Al.....	95
II.1.2.a. <i>Interprétation de l'évolution du couplage quadrupolaire.....</i>	<i>98</i>
II.1.2.b. <i>Interprétation de l'évolution du déplacement chimique isotrope</i>	<i>99</i>
II.1.3. RMN ¹¹ B	100
II.1.3.a. <i>Discussion sur l'attribution des deux contributions BO₃.....</i>	<i>103</i>
II.1.3.b. <i>Variation des pourcentages relatifs des unités BO₄ et BO₃.....</i>	<i>105</i>
II.1.3.c. <i>Comparaison de nos résultats au modèle de Bray.....</i>	<i>106</i>
II.1.3.d. <i>Interprétation en terme d'équilibre chimique</i>	<i>107</i>
II.1.3.e. <i>Analyse de la variation de δ_{iso} en fonction de R.....</i>	<i>108</i>
II.1.4. RMN ²³ Na	109
II.1.4.a. <i>Evolution de la distance Na-O moyenne avec R</i>	<i>110</i>
II.1.4.b. <i>Comparaison à des verres étalons</i>	<i>112</i>
II.1.4.c. <i>Evolution des temps de relaxation T₁ et T₂ du sodium en fonction de R.....</i>	<i>113</i>
II.1.5. Conclusion.....	115
II.2. Spectroscopie Raman	115
III. ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE.....	118
III.1. Spectroscopie d'absorption optique du néodyme	118
III.1.1. Etude de la transition ⁴ I _{9/2} → ² P _{1/2}	119
III.1.2. Etude de la transition ⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{5/2} , ⁴ G _{7/2}	122
III.2. Spectroscopie EXAFS	123
III.2.1. Variation de l'environnement du néodyme avec R.....	123
III.2.2. Modélisation de l'environnement du néodyme par des considérations de valence de liaison.....	125
III.3. Conclusion	129
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN CRISTALLISATION	130
IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C).....	131
IV.2. Traitement thermique de nucléation (2h à T _g +20°C) et de croissance (30h à T _c).....	135
IV.3. Traitement thermique de nucléation-croissance sur des poudres de verre (80-125µm).....	137

IV.4. Etude de la cristallisation du verre A par ATD	138
IV.5. Comportement en cristallisation des verres de la série au lanthane	139
IV.5.1. Refroidissement lent en température	140
IV.5.2. Traitement thermique de nucléation (2h à Tg+20°C) et de croissance (30h à Tc). 142	
IV.5.3. Analyse RMN ²³ Na des échantillons CaNaLa0 et CaNaLa30 ayant subi le traitement de nucléation-croissance	144
IV.6. Discussion sur le comportement en cristallisation de ces verres	145
V. CONCLUSION DU CHAPITRE 4	149

CHAPITRE 5 . ROLE DES IONS MODIFICATEURS ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

I. CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	154
I.1. Particularités de synthèse.....	155
I.2. Densité.....	155
I.3. Température de transition vitreuse	158
II. STRUCTURE DU RESEAU VITREUX.....	161
II.1. Spectroscopie RMN	162
II.1.1. RMN ²⁷ Al	162
II.1.2. RMN ¹¹ B	167
II.1.3. RMN ²³ Na	170
II.2. Spectroscopie Raman	173
II.3. Conclusion.....	176
III. ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE.....	177
III.1. Spectroscopie d'absorption optique.....	177
III.1.1. Etude de la transition ⁴ I _{9/2} → ² P _{1/2}	177
III.1.2. Etude de la transition ⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{5/2} , ⁴ G _{7/2}	179
III.2. Spectroscopie EXAFS	180
III.3. Conclusion	182
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN CRISTALLISATION	182
IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C).....	183
IV.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance.....	188
IV.3. Comportement en cristallisation des verres comportant du lanthane	194
IV.3.1. Refroidissement lent en température	195
IV.3.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance.....	197
IV.4. Discussion.....	200
V. CONCLUSION DU CHAPITRE 5	202

CHAPITRE 6 . INFLUENCE DE LA NATURE DE LA TERRE RARE

I. CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	205
I.1. Particularités de synthèse.....	205
I.2. Densité.....	206
I.3. Température de transition vitreuse	207
II. STRUCTURE DU RESEAU VITREUX.....	208
II.1. Spectroscopie RMN	208
II.1.1. RMN ²⁷ Al.....	208
II.1.2. RMN ¹¹ B	209
II.1.3. RMN ²³ Na	211
II.2. Spectroscopie Raman.....	213
II.3. Conclusion.....	215
III. ENVIRONNEMENT DU NEODYME PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION OPTIQUE DANS LES VERRES DE LA SERIE TR	215
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN CRISTALLISATION	217
IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C).....	217
IV.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance sur échantillons massifs.....	220
IV.3. Traitement thermique de nucléation et de croissance sur poudres	224
IV.4. Discussion.....	225
V. CONCLUSION DU CHAPITRE 6	227
Conclusion générale	230
Annexe 1 Compositions massiques théoriques et expérimentales.....	235
Annexe 2 Clichés MEB.....	239

Introduction générale

Introduction générale

La France fait partie des pays qui ont choisi la voie du retraitement du combustible usé issu des centrales électronucléaires civiles. Après extraction de l'uranium et du plutonium, les déchets obtenus sont actuellement confinés à la Hague dans une matrice vitreuse borosilicatée, le verre R7T7. Pour faire face aux changements de composition des déchets engendrés par l'utilisation future de combustibles à plus hauts taux de combustion (combustible UOX3 enrichis à 4,9% en ^{235}U au lieu de 3,5% pour le combustible UOX1), un nouveau verre de confinement a été développé pour succéder au verre R7T7. Cette matrice vitreuse, sélectionnée pour sa capacité d'incorporation de l'ensemble du spectre des déchets (19% massique) et ses bonnes propriétés de comportement à long terme, contient des concentrations relativement importantes en terres rares (16% massique contre 6% pour le verre R7T7). La présence de ces éléments réfractaires rend le verre fusible à une température plus élevée que le verre R7T7 (1300°C contre 1100°C pour ce dernier). Enfin, une des caractéristiques essentielle de cette matrice vitreuse est de présenter une faible tendance à la dévitrification.

En raison de la complexité de la composition complète de ce verre, une version simplifiée a été retenue et sera désormais appelée verre A dans la suite de ce mémoire de thèse. Voici la composition molaire du verre A : 61,81 SiO_2 – 3,05 Al_2O_3 – 8,94 B_2O_3 – 14,41 Na_2O – 6,33 CaO – 1,90 ZrO_2 – 3,56 Nd_2O_3 , dans laquelle le néodyme est censé simuler entre autre l'ensemble des lanthanides ainsi que les actinides mineurs contenus dans les déchets.

Sur cette composition de verre, une étude structurale a été amorcée par I. Bardez au cours de son travail de thèse. Cette étude, basée sur des variations de composition, offre une première description de la structure de ce verre complexe. La travail structural d'I. Bardez a essentiellement porté sur la composition du réseau aluminoborosilicaté (variation des rapports Si/Al, Si/B, Na/Al) et sur le rôle de la terre rare au sein du verre (comportement d'ion modificateur et localisation au sein des zones silicatées). Des résultats importants sur la cristallisation, notamment l'effet du caractère peralcalin/peralumineux, ont également été obtenus. Ces travaux mettent en évidence l'importance de la phase apatite qui se forme suite à divers traitements thermiques visant à simuler le refroidissement naturel au sein des colis de verre ou à forcer la cristallisation.

Le champ d'étude pour un tel système verrier est vaste et bien des points restent à éclaircir. Par exemple le rôle des ions modificateurs au sein du verre A est un sujet de première importance qui demande à être approfondi. De façon générale, ces ions ont un rôle crucial puisque ce sont eux qui vont façonner la structure du réseau vitreux (création d'atomes d'oxygène non pontants, modification de la spéciation d'espèces telles que le bore et l'aluminium) et faciliter l'insertion de la terre rare et du zirconium au sein du verre A. Dans cette composition simplifiée du verre nucléaire (verre A), tous les ions alcalins et alcalino-terreux présents dans le verre complet ont été

remplacés par les ions sodium et calcium. Il apparaît donc indispensable, d'un point de vue appliqué, d'évaluer l'impact potentiel de l'incorporation d'autres ions modificateurs sur la structure du verre A et sa tendance à la cristallisation. D'un point de vue théorique, cette étude permettra également d'apporter des informations importantes sur les phénomènes de compensation de charge préférentielle en raison de la présence simultanée d'ions alcalins et alcalino-terreux au sein du réseau aluminoborosilicaté. **L'étude du rôle structural des ions modificateurs constituera donc le premier thème d'étude ce travail de thèse.**

Il est couramment admis que les terres rares ont un rôle structural équivalent dans les verres et dans tous les travaux entrepris jusqu'alors concernant le verre A, le néodyme a été considéré comme simulant de l'ensemble des terres rares présentes dans le verre nucléaire complet. C'est la raison pour laquelle il est important d'étudier l'impact de l'incorporation d'autres terres rares sur la tendance à la cristallisation du verre A et sur la structure du réseau vitreux. **L'étude de l'influence de la nature de la terre rare (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb, Lu) constituera le second thème de ce travail de thèse.**

Ce manuscrit est organisé en 6 chapitres. Le **premier chapitre** sera consacré à la présentation du contexte de cette étude, et montrera l'intérêt des verres riches en terre rares pour le confinement des déchets de haute activité issus du retraitement du combustible usé. Une étude bibliographique portant sur la structure de verres simples et sur le rôle des ions modificateurs alcalins et alcalino-terreux dans les verres constituera l'objet du **second chapitre**. Nous y développerons également les principaux résultats des études structurales et de cristallisation antérieures portant sur le verre A. Une description de la phase apatite sera également dressée. Ce travail de thèse étant basé sur l'étude de plusieurs séries de verres dérivées du verre A, les conditions générales de synthèse, les traitements thermiques de cristallisation utilisés seront décrites dans le **troisième chapitre**. Les différentes techniques spectroscopiques, mesures physiques et méthodes de caractérisation des phases cristallines utilisées y seront également détaillées. L'étude du rôle respectif des ions sodium et calcium au sein de verre A et des phénomènes de compétition pour la compensation de charge sera présentée au **quatrième chapitre** en faisant varier le rapport Ca/Na au sein de la composition. Le **cinquième chapitre** s'inscrira dans la continuité de l'étude du rôle des ions modificateurs puisqu'il sera dédié à l'analyse de l'impact d'une substitution totale du sodium par d'autres ions alcalins (Li^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+) et du calcium par d'autres ions alcalino-terreux (Mg^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}), permettant ainsi de préciser l'effet d'une variation de la force de champ des ions modificateurs à la fois sur la structure du réseau vitreux et sur le comportement en cristallisation du verre. Enfin, le **sixième chapitre** présentera l'effet d'un changement de la nature de la terre rare essentiellement sur la tendance du liquide surfondu à la cristallisation mais également sur la structure u réseau vitreux.

Bien que ce travail de thèse concerne une composition de verre associée à une problématique de confinement nucléaire, les thèmes fondamentaux abordés dans ce manuscrit (rôle des ions modificateurs, solubilité et environnement des terres rares) ont une portée plus générale et les résultats obtenus pourront s'élargir à d'autres compositions de verres contenant des terres rares (tels que les verres pour l'optique contenant des ions optiquement actifs tels que Nd^{3+}).

Chapitre 1. Introduction : De l'origine des déchets nucléaires au choix d'une matrice vitreuse de stockage

I. LA PRODUCTION DES DECHETS NUCLEAIRES EN FRANCE.....	4
I.1. Origine des déchets radioactifs	4
I.1.1. La radioactivité : un phénomène naturel maîtrisé par l'homme	4
I.1.2. Diverses sources et divers types de déchets.....	6
I.2. Le retraitement des déchets de haute activité issus du cycle électronucléaire.....	7
I.2.1. Pourquoi retraiter les déchets ?.....	7
I.2.2. Les étapes du retraitement	8
I.3. Les solutions de produits de fission	9
I.3.1. Description des solutions de PF	9
I.3.2. Evolution de l'inventaire radiotoxique au cours du temps	11
II. LE CONFINEMENT DES DECHETS RADIOACTIFS DE HAUTE ACTIVITE	12
II.1. Pourquoi confiner les déchets ?	12
II.2. Les matrices céramiques et vitrocéramiques	12
II.2.1. Confinement global de tous les déchets	12
II.2.2. Le confinement spécifique dans le cadre de la séparation poussée	13
II.3. Les matrices vitreuses.....	14
II.4. Les procédés de vitrification.....	15
III. EVOLUTION DES COMBUSTIBLES ET DE LA COMPOSITION DES DECHETS	17
III.1. Combustibles à haut taux de combustion.....	17
III.2. Nouvelles compositions de solutions de déchets	18
III.3. Les contraintes pour l'élaboration d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement	20
IV. CHOIX DES VERRES RICHES EN TERRES RARES COMME MATRICE DE CONFINEMENT DES DECHETS ISSUS DE COMBUSTIBLES A HAUT TAUX DE COMBUSTION.	21
IV.1. Intérêt des verres riches en terres rares	21
IV.2. Développement d'une nouvelle matrice vitreuse riche en terres rares pour confiner les déchets de type UOX3.....	21
IV.3. Nécessité de travailler sur une composition simplifiée : le verre A.....	22
V. ENJEUX DE CETTE ETUDE	24
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE 1	25

Chapitre 1. Introduction : De l'origine des déchets nucléaires au choix d'une matrice vitreuse de stockage

Ce premier chapitre a pour but de présenter la problématique de notre étude concernant le confinement des déchets radioactifs de haute activité produits par l'industrie électronucléaire. Nous y aborderons l'origine et la composition des déchets nucléaires. Nous présenterons les diverses formes de stockages envisagées jusqu'à présent et discuterons de l'intérêt du stockage des déchets nucléaires de haute activité dans des matrices vitreuses. Ensuite, nous montrerons pourquoi il est nécessaire d'adapter la composition de ces verres de confinement pour accompagner les évolutions de composition envisagées pour les combustibles nucléaires du futur à plus haut taux de combustion. Enfin, nous présenterons la matrice vitreuse sélectionnée dans le cadre de cette étude et exposerons les enjeux de ce travail de thèse.

I. La production des déchets nucléaires en France

I.1. Origine des déchets radioactifs

I.1.1. La radioactivité : un phénomène naturel maîtrisé par l'homme

Nous baignons dans un environnement radioactif. Tous les éléments chimiques (radioactifs ou non) présents sur Terre proviennent de réactions de fusion nucléaires ayant eu lieu au cœur d'étoiles aujourd'hui disparues. Seulement avec le temps, le phénomène naturel de décroissance radioactive dû au processus de fission nucléaire a conduit à la disparition progressive d'un certain nombre d'isotopes radioactifs : d'abord les isotopes à vie courte puis ceux à vie longue (^{99}Tc , ^{239}Pu , ^{242}Pu). A présent, sur Terre, les principaux éléments radioactifs subsistant¹ sont ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th ainsi que leurs différents produits de désintégration (^{222}Rd , ^{226}Ra). Aujourd'hui, nous sommes quotidiennement soumis aux rayonnements naturels (exposition annuelle moyenne de 2,4 mSv/an). Les sources de rayonnements naturels sont diverses (figure 1). La principale est due au radon (^{222}Rd : émetteur α de demi-vie 3,8 jours) qui est un gaz lourd issu de la désintégration de l'uranium, s'émanant des roches granitiques ou

¹ Il y a 1,9 milliard d'années, à Oklo, au Gabon, alors que la concentration en ^{235}U était plus élevée qu'aujourd'hui, certaines conditions tout à fait particulières de concentration ont permis l'existence de réactions de fission spontanées. Ces réactions sont responsables de la très faible concentration naturelle de ^{99}Tc visible aujourd'hui. C'est la proportion anormalement faible en ^{235}U (0,7171% au lieu de 0,7202%) et la présence de traces de produits de fission qui a permis d'accréditer la thèse de ce type de réacteur nucléaire spontané. Ces réacteurs furent découverts par le physicien français Francis Perrin en 1972.

volcaniques et qui tend à s'accumuler dans les habitations peu ventilées [1]. Il y a ensuite les rayonnements telluriques, dus aux radionucléides ^{235}U , ^{238}U et ^{226}Ra présents dans la croûte terrestre, qui peuvent varier d'un facteur 20 selon les régions du globe. Les rayonnements cosmiques provenant de l'espace et du Soleil sont partiellement stoppés par l'écran de protection que constitue l'atmosphère terrestre (équivalente à l'altitude zéro à une épaisseur de dix mètres d'eau et dont l'efficacité diminue avec l'altitude). Le corps humain contient également un certain nombre de radioéléments provenant de notre alimentation (^{40}K) ou de l'air inhalé (^{14}C).

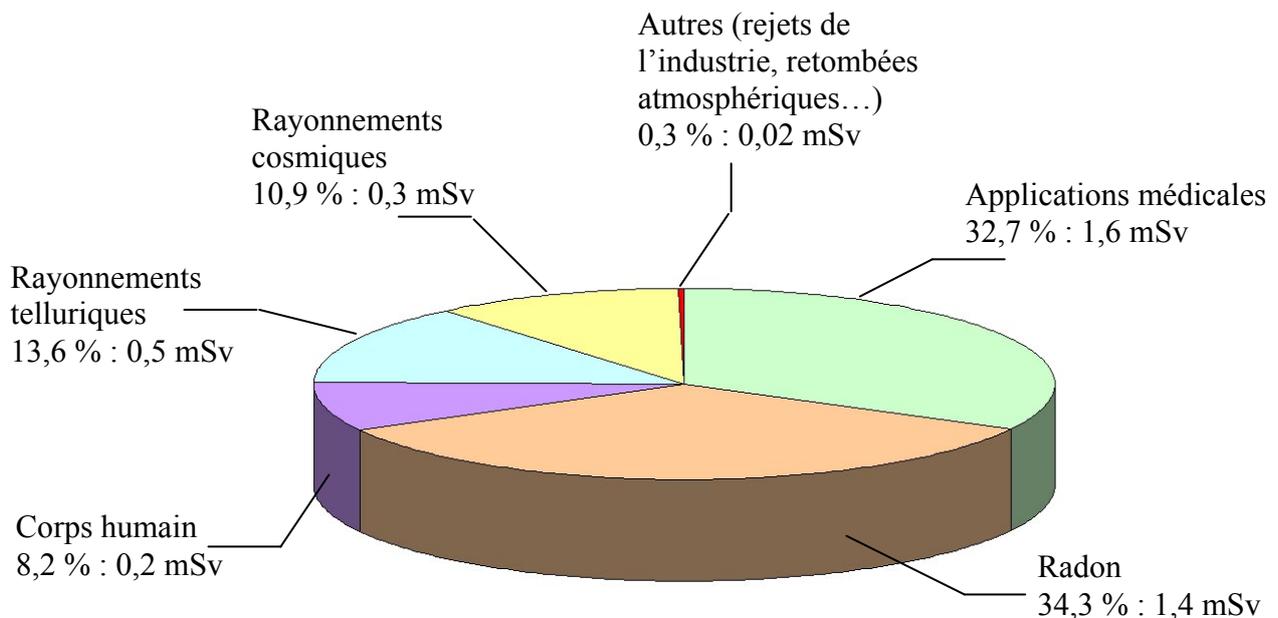


Figure 1. Exposition annuelle d'un individu par an en France (source CEA/IRSN).

Les radionucléides naturels se classent en deux catégories [2]. La première, les **NORM** (Naturally Occurring Radioactive Materials) renferment majoritairement les produits de filiation issus de la série de l'uranium et du thorium, principalement le radium et le radon. Les **TENORM** (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials) regroupent les radionucléides qui se retrouvent concentrés par les activités industrielles humaines qui utilisent des ressources naturelles telles que la combustion de combustibles fossiles, l'extraction minière, le traitement de l'eau et sa purification, la production d'engrais... Même si dans la plupart des cas il s'agit de grands volumes de faible activité, les radionucléides des TENORM peuvent parfois atteindre des degrés de concentration inquiétants pour la santé et sont alors classés comme déchets radioactifs.

La maîtrise par l'homme de la technologie du nucléaire allait bientôt fournir un nouveau type de déchets. En 1896, Henri Becquerel ouvre la voie de l'aventure nucléaire en découvrant la radioactivité naturelle dans un minerai d'uranium, la pechblende. Deux ans plus tard, Pierre et Marie Curie parviennent à isoler deux nouveaux éléments chimiques doués de propriétés radioactives, le polonium et le radium. Bientôt, dans le mouvement d'essor de la physique atomique des premières décennies du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle, la compréhension des processus nucléaires

s'accélère. La maîtrise grandissante de cette technologie permet alors d'envisager le nucléaire à des fins civiles comme nouvelle source de production d'électricité. Les premiers réacteurs développés dans les années 50 fonctionnaient à l'uranium naturel. C'est la période en France de la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). Les chocs pétroliers successifs des années 1973 et 1979 marquent en France le début de programmes d'équipements massifs pour mettre fin à la dépendance énergétique vis à vis des pays exportateurs de pétrole. Les réacteurs de génération II sont nés de la capacité technologique d'enrichir l'oxyde d'uranium (à 3,5% en ^{235}U contre 0,7% à l'état naturel). Il s'agit des réacteurs à eau sous pression (REP) et à eau bouillante (REB) qui constituent aujourd'hui 85% du parc électronucléaire mondial et 79% des constructions en cours [3]. La France avec 58 réacteurs REP en fonction (deuxième plus grand parc de réacteurs nucléaires derrière les USA) parvient à produire 78% de son électricité par la filière nucléaire (chiffres de 2002). Cette production d'électricité a un coût : la formation de déchets radioactifs d'activités diverses dont il faut assurer la gestion.

I.1.2. Diverses sources et divers types de déchets

Selon l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (AIEA), est considéré comme déchet « toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucun usage n'est prévu » [4].

Deux grandes sources de déchets radioactifs peuvent être identifiées : les déchets d'origine civile ou militaire. Pour ce qui est du **nucléaire militaire**, les déchets proviennent essentiellement de la production et de l'entretien de l'armement militaire ainsi que des réacteurs contenus dans les sous-marins à propulsion nucléaire. En ce qui concerne le **nucléaire civil**, on distingue les déchets produits dans le cadre de la médecine ou d'activités de recherches scientifiques de ceux issus de l'industrie électronucléaire, qui demeure de loin la principale source (en France, la production d'électricité est à l'origine de 85% du volume total annuel des déchets radioactifs).

Tous les déchets radioactifs ne présentent pas la même activité. En France, ils sont classés en trois catégories [5] :

- déchets de **classe A** : déchets de faible et moyenne activité (FMA) à vie courte (inférieure à 30 ans) et principalement émetteurs β et γ . Ils représentent un important volume (12 000 à 15 000 m^3 /an en France) mais leur nuisance est modérée puisque qu'elle devient négligeable au bout de 300 ans (temps correspondant à 10 périodes des éléments ^{137}Cs et ^{90}Sr à vie les plus longues). Il s'agit essentiellement de déchets issus de la recherche, de déchets de fonctionnement des réacteurs ou encore des déchets technologiques (gants, combinaisons, outils ayant été contaminés lors de leur utilisation en zone active). Ils sont stockés en site de surface au Centre de la Manche et actuellement au Centre de Soullaines dans l'Aube.
- déchets de **classe B** : déchets de faible et moyenne activité (MAVL) à vie longue (supérieure

à 30 ans jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'années), contenant d'importantes concentrations d'émetteurs α . Ils proviennent du cycle du combustible (boues de décontamination des effluents, tronçons de gaines de combustible obtenus après dissolution du combustible...) et de certains matériaux issus du démantèlement des installations nucléaires. En France, leur production est de l'ordre de 530 m³/an. Comme ils contiennent quelques éléments à vie longue, leur entreposage en surface est impossible. Ils sont donc provisoirement conditionnés dans du bitume, du ciment ou des résines [6] et entreposés à la Hague dans l'attente de la création d'un site de stockage.

➤ déchets de **classe C** : déchets de haute activité (HAVL) et à vie longue, émetteurs α , β et γ . Ils sont issus du retraitement du combustible usé et du combustible usé lui-même s'il n'est pas retraité. La France en produit moins de 200 m³/an. Actuellement, ils sont vitrifiés puis entreposés dans des structures bétonnées sur les sites des usines de retraitement (sites Cogema de la Hague et de Marcoule et certains centres du CEA). A terme, ils sont destinés au stockage géologique profond. Ce sont ces déchets de haute activité, concernés en France par la loi Bataille² [7], que nous considérerons désormais dans la suite de ce travail.

I.2. Le retraitement des déchets de haute activité issus du cycle électronucléaire

I.2.1. Pourquoi retraiter les déchets ?

Après passage en réacteur nucléaire pour produire de l'électricité, le combustible UOX1 usé est composé de 96% massique d'éléments fissiles (0,8% de ²³⁵U et les isotopes impairs du Pu) ou fertiles (94% de ²³⁸U) potentiellement réutilisables pour la production d'énergie et de 4% de déchets non valorisables produits lors des réactions nucléaires (Figure 2). Contrairement au cycle ouvert, pratiqué aux USA et en Suède, dans lequel l'ensemble du combustible usé est considéré comme un déchet, le cycle fermé (pratiqué en France, au Royaume-Uni, en Allemagne, en Suisse, au Japon et en Russie) permet par le retraitement du combustible de récupérer les éléments valorisables (U et Pu) pour fabriquer de nouveaux combustibles mixtes uranium-plutonium MOX (Mixed Oxide fuel) et de séparer le reste du combustible usé (produits de fission et actinides mineurs isolés sous forme d'une solution appelée par abus de langage « solution de produits de fission »), considéré alors comme des déchets ultimes, pour pouvoir les traiter séparément (vitrification). Le volume de déchets à vitrifier est ainsi grandement diminué. En France, la stratégie de traitement est actuellement appliquée au deux tiers des 1200 tonnes de combustibles annuellement déchargés du parc.

² Aujourd'hui incorporée au code de l'environnement, la loi 91-1381 du 30 décembre 1991, dite « loi Bataille », introduit un contrôle parlementaire sur les recherches concernant la gestion des déchets radioactifs. Elle est constituée de trois axes :

Axe 1 : Recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets.

Axe 2 : Etude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains.

Axe 3 : Etude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface des déchets radioactifs à vie longue et à haute activité.

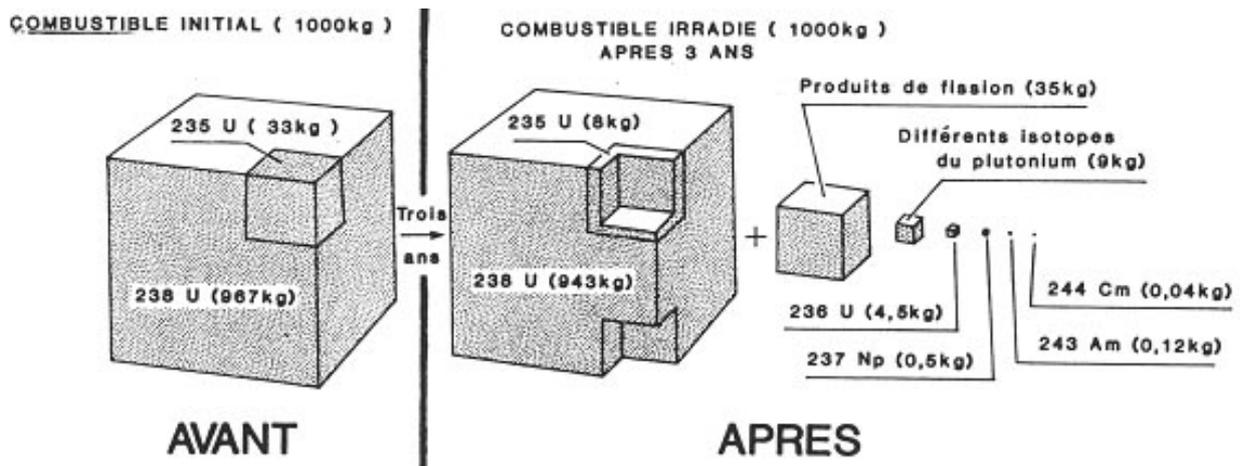


Figure 2. Evolution de la composition d'une tonne de combustible UOX1 avant et après 3 années d'utilisation dans un réacteur nucléaire à eau pressurisée (REP) [4].

Un autre intérêt du retraitement réside dans la possibilité, dans le cadre de la mise en œuvre d'un processus de séparation poussée, d'extraire les éléments les plus radiotoxiques du flux de déchets en vue de leur transmutation ou de leur conditionnement spécifique (axe 2 de la loi Bataille). Les actinides mineurs Am, Cm et Np, bien que présents en faibles concentrations (0,07% massique), sont majoritairement responsables de la charge thermique et de la radiotoxicité à long terme des colis après quelques siècles (cf I.3.2.). Leur extraction sélective des solutions de produits de fission (PF) [8] permettrait de faire redescendre en quelques centaines d'années la radiotoxicité des déchets résiduels au niveau de celle de l'uranium naturel minier initial. De même, certains produits de fission à vie très longue comme $^{139}\text{I}^3$, ^{135}Cs et ^{99}Tc sont importants à considérer à cause de leur mobilité dans la géosphère. Des recherches ont montré qu'il est également possible de les extraire sélectivement des solutions de produits de fission [9] (isolement du Cs grâce aux molécules couronnes calixarènes) et d'envisager leur confinement dans des matrices spécifiques hautement durables.

I.2.2. Les étapes du retraitement

Actuellement, le combustible UOX1 au cœur d'un réacteur REP est renouvelé par tiers (21,5 tonnes) tous les 2,4 ans. En sortie de réacteur, le combustible irradié présente une radioactivité considérable, essentiellement due aux radionucléides à vie courte. Le stockage en piscine pendant trois années permet la décroissance radioactive de ces radionucléides et une baisse considérable de la radiotoxicité du combustible utilisé (au bout du premier mois de stockage en piscine, la radioactivité chute d'un facteur dix).

Viennent ensuite un certain nombre d'opérations [10], résumées dans la figure 3, réalisées

³ L'élément ^{129}I pourtant présent dans le combustible utilisé ne se retrouve pas dans l'inventaire des solutions de produits de fission (cf tableau 2) car lors de l'étape de dissolution à chaud du combustible utilisé, cet élément se volatilise. Il est actuellement récupéré puis rejeté dans la mer (principe de dilution isotopique).

dans l'usine COGEMA de La Hague (Manche). Après séparation des têtes et embouts de l'assemblage qui constituent des déchets particuliers (catégorie B) traités à part, les crayons de combustibles sont cisailés. Le combustible est alors dissous à chaud dans de l'acide nitrique concentré pour le séparer des tronçons de gaines en zircalloy (les « coques »). Pour les combustibles oxydes, il subsiste des produits insolubles (Mo, Ru, Rh, Te, Pd, Zr), appelés « **fines de dissolution** », dont la quantité croît avec le taux de combustion et qui sont séparées au cours d'une étape de clarification de la solution (centrifugation). Grâce au procédé PUREX⁴ [11], l'uranium et le plutonium présents dans la solution nitrique sont alors extraits de la **solution de produits de fission** (PF) avec une efficacité proche de 99,9% puis séparés. A cette étape, l'uranium obtenu contenant encore 0,9% de ²³⁵U ne peut être ainsi réutilisé à cause de la présence d'autres isotopes, notamment l'isotope ²³⁴U qui est un noyau neutrophage. Il est alors stocké sous forme de nitrate d'uranyle. Le plutonium recyclé, quant à lui, peut servir à fabriquer du MOX [12], qui est utilisé dans une vingtaine de réacteurs du parc électronucléaire français [13]. Les solutions de PF obtenues après traitement sont entreposées un an en cuve de stockage avant d'être vitrifiées.

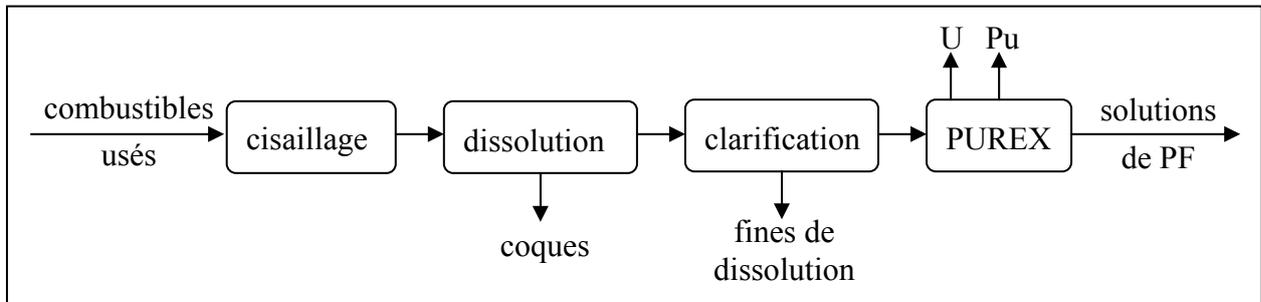


Figure 3. Schéma des opérations de retraitement des combustibles usés.

Le procédé PUREX permet également d'extraire, après aménagement, le technétium et le neptunium. Comme indiqué plus haut, d'autres procédés complémentaires de séparation visant à isoler spécifiquement certains autres radionucléides des solutions de PF sont actuellement à l'étude (procédés Diamex et Sanex et Sésame pour l'extraction de Am et Cm) [14].

I.3. Les solutions de produits de fission

I.3.1. Description des solutions de PF

A l'issue de l'extraction de l'uranium et du plutonium par le procédé PUREX, 600 litres de solution nitrique acide renferment environ 40 kilos de déchets. Les radionucléides initialement formés dans le combustible ayant des périodes très courtes, ce sont en fait leurs descendants qui

⁴ Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) a été mis au point en 1945 aux USA. Il est aujourd'hui utilisé dans toutes les usines de retraitement du monde, notamment en France par la COGEMA à La Hague. Il consiste en une extraction liquide-liquide de U et Pu par un solvant, le tributylphosphate (TBP).

se retrouvent dans les solutions de produits de fission. Ces solutions nitriques (Figure 4) contiennent les **produits de fissions**, les **actinides mineurs** et des **éléments chimiques additionnels** (un tableau détaillé de composition de solution de PF issue du retraitement du combustible UOX1 est fourni au paragraphe III.2.):

➤ Les produits de fission sont des éléments (radioactifs ou non) générés soit directement par la fission nucléaire de ^{235}U ou $^{239}\text{Pu}^5$, soit indirectement par la désintégration des fragments de fission radioactifs. Du point de vue chimique, ils représentent une grande variété. On y distingue les cinq familles suivantes :

- des alcalins (Rb, Cs) ou alcalinoterreux (Sr, Ba)
- des éléments de transition (Mo, Zr...)
- des terres rares (TR) qui représentent une des familles de PF les plus importantes
- des chalcogènes (Se, Te)
- des métaux nobles (Ru, Pd, Rh)

➤ Les actinides mineurs sont constitués d'éléments transuraniens (Np, Am, Cm). Il s'agit d'atomes plus lourds que l'uranium, formés par capture neutronique et présents en faible quantité (moins de 0,1% de la masse du combustible utilisé) (figure 2). Aux actinides mineurs, nous pouvons ajouter l'uranium et le plutonium résiduel non extrait par le procédé PUREX (environ 0,1% des quantités initiales).

➤ Les éléments chimiques additionnels sont pour la plupart des éléments stables provenant des effluents basiques issus du rinçage des installations (Na), de la dégradation des solvants d'extraction phosphatés (P) ou de la corrosion des cuves en acier inoxydable (Fe, Ni, Cr). On y trouve également quelques éléments radioactifs, des produits d'activation (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, C) qui sont des radionucléides issus de matériaux de structure des réacteurs rendus radioactifs sous l'effet du bombardement neutronique.

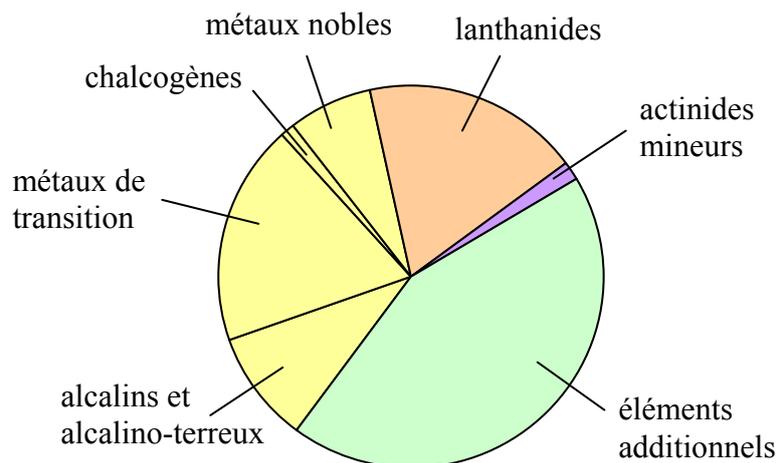
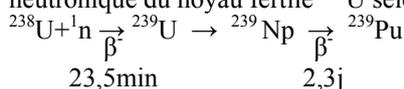


Figure 4. Abondance relative des différentes familles d'éléments au sein des solutions de PF issues du retraitement d'un combustible UOX1 (exprimée en pourcentage massique en oxyde).

⁵ La fission de ^{239}Pu contribue à 30% de la production d'énergie d'un réacteur. Il est formé à partir de la capture neutronique du noyau fertile ^{238}U selon la séquence réactionnelle suivante :



I.3.2. Evolution de l'inventaire radiotoxique au cours du temps

La notion de **radiotoxicité potentielle** traduit la capacité de nuisance d'une matière radioactive et tient compte à la fois de l'activité intrinsèque des déchets et de l'estimation des risques biologiques liés à leur ingestion. Elle s'exprime en dose⁶ (sievert Sv) et est évaluée en multipliant la radioactivité d'un radionucléide (exprimée en becquerel Bq) par un facteur de dose (Sv/Bq) tenant compte du métabolisme du radionucléide dans l'organisme une fois ingéré ou inhalé, de la nature et de l'énergie des rayonnements émis et de la radiosensibilité des tissus. L'inventaire radiotoxique fournit la contribution de chaque composant à la radiotoxicité totale.

La figure 5 fournit l'évolution de l'inventaire radiotoxique au cours du temps d'un combustible utilisé UOX1 non retraité.

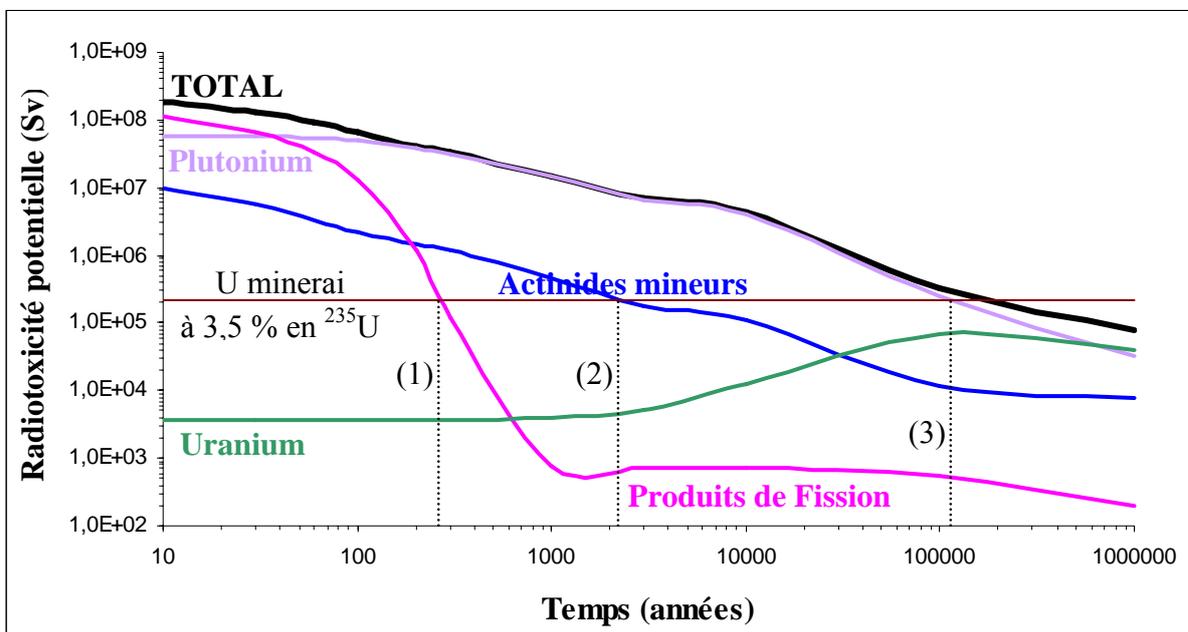


Figure 5. Evolution de la radiotoxicité potentielle d'un combustible utilisé UOX1 actuel (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en ²³⁵U) exprimée en sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli). Les repères (1), (2) et (3) précisent le temps nécessaire pour que la radiotoxicité potentielle respectivement des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

D'après la figure 5, il apparaît que le combustible utilisé retrouve un niveau de radiotoxicité comparable à celui du minerai d'uranium initial enrichi à 3,5% en ²³⁵U au bout d'environ 200000 ans. Pendant les premières décennies, la contribution dominante est due aux produits de fission

⁶ L'évaluation tient compte du devenir de la substance et de son cheminement à travers l'organisme (par exemple, l'iode-131 se fixe sur la thyroïde comme l'iode stable et le radium sur le tissu osseux comme le calcium) et également de la nature et de l'énergie du rayonnement. Ainsi, à activité égale dans l'organisme, la toxicité de l'eau tritiée est par exemple 344 fois plus petite que celle du potassium-40. Ceci est dû à la fois au fait que l'énergie des β du tritium est particulièrement faible (0,018 MeV au maximum) et que le tritium est généralement éliminé de l'organisme avant d'avoir pu se désintégrer (sa période biologique n'est que de 10 jours alors que sa période radioactive est de 12,3 ans). À l'inverse, le plutonium possède une radiotoxicité quarante fois supérieure à celle du potassium-40, car ce noyau est un émetteur alpha qui se fixe pour une longue durée dans les os et le foie.

car ils contiennent de fortes concentrations de radionucléides à vie courte comme ^{90}Sr et ^{137}Cs . La contribution des produits de fission à la radiotoxicité totale devient cependant négligeable au bout de 300 ans environ. C'est ensuite le plutonium qui présente la contribution dominante. Son extraction par le procédé PUREX permet ainsi de diminuer significativement la radiotoxicité du combustible sur le long terme. Après le plutonium, ce sont les actinides mineurs qui apportent la contribution la plus forte (figure 5). En conclusion, pour les solutions de PF, la principale contribution à la radiotoxicité à long terme est due aux actinides mineurs. Cette radiotoxicité franchira un seuil raisonnable après une durée d'environ 2000 ans.

II. Le confinement des déchets radioactifs de haute activité

II.1. Pourquoi confiner les déchets ?

Les déchets de catégories C (solutions de PF non séparés ou radionucléides à vie longue séparés), dont la radiotoxicité demeure élevée durant plusieurs dizaines de milliers d'années, doivent pouvoir être stockés de façon pérenne pour des durées longues (Figure 5). Les solutions de PF ne peuvent pas être conservées indéfiniment en cuves à cause de la corrosion qui limite leur durée de vie. Il faut donc isoler ce type de déchet dans une matrice de stockage conçue pour assurer un confinement sur des échelles de temps compatibles avec la durée de vie des radionucléides à vie longue et faire en sorte que les radionucléides n'entreront pas en contact avec la biosphère. Le principe de sûreté adopté repose sur l'existence de plusieurs barrières de confinement dont le rôle est d'empêcher ou de limiter la migration des radionucléides. Le **matériau de conditionnement** (matrice vitreuse ou céramique) constitue une première barrière de confinement. Viennent ensuite le **conteneur métallique** puis la **barrière ouvragée** et enfin la **formation géologique**. Le matériau de conditionnement constitue la première barrière de confinement. Ses propriétés doivent donc être parfaitement maîtrisées et son comportement garanti sur le long terme.

II.2. Les matrices céramiques et vitrocéramiques

II.2.1. Confinement global de tous les déchets

Des matrices céramiques silicates, aluminates ou titanates polyphasées ont également été étudiées. C'est le cas des matrices titanates **Synroc** (acronyme de Synthetic Rock) [15], développées dans les années 1980 par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization), et capable d'incorporer quasiment tous les éléments présents dans les déchets de haute activité. Elle constituent donc une alternative aux matrices vitreuses développées dans le paragraphe II.3. Ces matériaux céramiques sont constitués de phases existant dans la nature, géochimiquement stables et qui sont connues pour certaines d'entre elles (ex : zirconolite) pour

la capacité de confinement d'actinides naturels (U, Th) [16]. Les matrices Synroc [2], sont généralement composées de quatre phases titanates: la hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), la pérovskite (CaTiO_3) ainsi que le rutile (TiO_2). Chacune de ces phases permettant d'immobiliser une partie des éléments (radioactifs ou non) présents dans les solutions de produits de fission, il a été montré que ce type de matrice peut incorporer jusqu'à 30% en poids de déchets. Bien que des études avancées aient été réalisées sur cette matrice polyphasée, allant jusqu'à la réalisation d'une unité pilote de fabrication en inactif, celle-ci n'a jamais été utilisée industriellement et n'a jamais supplanté les matrices vitreuses d'élaboration plus aisée en environnement nucléaire.

II.2.2. Le confinement spécifique dans le cadre de la séparation poussée

Bien qu'aujourd'hui les matrices vitreuses demeurent les seules produites industriellement pour le confinement des déchets non séparés de haute activité, des matrices céramiques ou vitrocéramiques ont été envisagées pour le confinement des déchets séparés ou non séparés. De nombreuses études ont récemment porté sur le confinement spécifique de certains radionucléides à vie longue tels Am, Cs, I et Tc (issus de la séparation poussée des solutions de PF) ou le plutonium militaire. Ces matrices potentielles sont très souvent issues de phases minérales connues dans la nature pour leur capacité d'insertion élevée pour certains radionucléides et leur stabilité au cours du temps (maintien d'une excellente résistance à l'altération par l'eau sous l'effet de l'auto-irradiation). Parmi les différentes matrices de confinement spécifiques envisagées en particulier en France dans le cadre de la loi Bataille, on peut citer :

-les phases de type **apatite** [17,18] qui permettent de confiner suivant leur composition l'iode et les actinides. L'iode peut être confiné jusqu'au taux de 7% massique dans des iodo-apatites $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$. Les actinides peuvent s'insérer jusque 10% massique dans des fluoro-apatites mono-silicatées (britholite), minéral retrouvé sur le site du réacteur naturel d'Oklo au Gabon. La formule retenue pour le confinement des actinides est $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ dans laquelle le néodyme constitue un simulant des actinides mineurs Am^{3+} et Cm^{3+} . Ces phases, obtenues au laboratoire par frittage et qui existent à l'état naturel essentiellement sous la forme $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH},\text{Cl})_2$, présentent une durabilité chimique élevée en milieu aqueux faiblement alcalin. Elles sont également stables thermiquement et résistent aux dégâts d'irradiation.

-la **zirconolite** $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [19,20,21] qui peut confiner les lanthanides et les actinides tri et tétravalents jusqu'à des valeurs pondérales assez élevées (plusieurs dizaines de pour cent massique d'oxydes). Bien que la zirconolite soit un minéral relativement rare dans la nature, un certain nombre d'analogues naturels existent. Ainsi les zirconolites naturelles du Sri Lanka, âgées de 550 millions d'années, contiennent jusqu'à 20% massique de thorie ThO_2 (et certaines

14% d'uraninite UO_2). Bien qu'étant aujourd'hui amorphisées sous l'impact de l'auto-irradiation, elles ont néanmoins résisté aux processus d'altération du milieu naturel. Des matrices de stockage pour actinides mineurs de type vitrocéramiques renfermant des cristaux de zirconolite comme phase cristalline unique dans la masse ont également été étudiées [22,23].

-la **hollandite** [24,25] qui constitue une matrice spécifique du césium. Le composé choisi $BaCs_{0,1}Al_{1,5}Ti_{6,5}O_{16}$ peut être synthétisé par voie alcoxyde et oxyde. Des études récentes par irradiation externe aux électrons (simulant les rayons β dus au césium) ont mis en évidence de faibles modifications structurales au sein de cette matrice tendant à montrer la bonne tenue de cette matrice sous l'effet de l'auto-irradiation [26,27].

D'autres types de matrices cristallines phosphatées telles que les **monazites** [28] et le **PDT** (phosphate diphosphate de thorium) [29,30,31] ont été développées pour le conditionnement des actinides. Des recherches ont également été menées sur des céramiques titanate ou phosphate ou des matrices métalliques pour le conditionnement du technétium. Toutes ces matrices présentent des performances intéressantes (capacité d'incorporation des radioéléments, résistance à l'altération par l'eau). Cependant, même si actuellement leur synthèse est maîtrisée à l'échelle du laboratoire, reste à démontrer la faisabilité de l'adaptation du procédé de synthèse à l'échelle industrielle en actif.

II.3. Les matrices vitreuses

Parmi les différents matériaux de conditionnement, les matrices vitreuses présentent un certain nombre d'avantages pour le confinement des déchets nucléaires non séparés de haute activité :

- Contrairement aux matrices cristallines monophasées, dont la capacité d'accueil est très sélective, les matrices vitreuses, par leur caractère amorphe, présentent une structure très tolérante et peuvent **confiner des radionucléides de natures chimiques très diverses**. Comme présenté au paragraphe I.3.1., de nombreux oxydes entrent dans la composition des déchets à confiner (plus de trente oxydes). Seuls les platinoïdes (Pd, Ru, Rh) et les chalcogénures Se et Te ne sont pas solubles dans la matrice vitreuse mais se présentent sous forme de petites particules métalliques ou d'oxydes de tailles micrométriques finement dispersées. Par sa souplesse structurale, le verre autorise également des **fluctuations** relativement importantes des compositions des solutions de déchets ce qui n'est généralement pas le cas pour les matrices céramiques.
- Les verres retenus pour le confinement des déchets nucléaires présentent une **très bonne durabilité chimique** (résistance à l'altération par l'eau). Ce point est particulièrement important en condition de stockage géologique profond car le verre constitue la première barrière au relâchement des radionucléides dans la biosphère. De nombreuses études s'appuyant sur des

recherches expérimentales et théoriques ont donc été menées sur le comportement à long terme de matrices vitreuses soumises à la lixiviation, en particulier dans les laboratoires du CEA de Marcoule. L'étude de verres naturels très anciens (obsidiennes ou verres basaltiques) [32] a permis de valider les modèles établis de comportement à long terme. De même, l'altération du verre en milieu aqueux en présence de produits de corrosion des parois métalliques du conteneur et de matériaux argileux issus de la formation géologique environnante a fait l'objet d'études spécifiques [33]. Les verres bénéficient aujourd'hui de près de 40 années d'expérimentation en laboratoire et à l'échelle industrielle.

- Les verres présentent une **bonne tenue à l'auto-irradiation** [34].
- Un dernier avantage est la relative **facilité de mise en œuvre** de la fabrication des verres nucléaires (fusion et coulée) à l'échelle industrielle en actif.

Néanmoins le verre est un solide hors équilibre. Au cours du refroidissement de la fonte après la coulée en conteneur métallique (de l'ordre de 100°C/h) des phases cristallines sont susceptibles de se former au sein de la matrice vitreuse [35]. Cette dévitrification est considérée comme néfaste pour plusieurs raisons :

- A long terme, les phases cristallines incorporant des éléments radioactifs sont susceptibles de s'amorphiser sous l'impact de l'auto-irradiation, ce qui peut provoquer un gonflement de ces phases et entraîner des fractures au sein du colis de verre augmentant ainsi la surface spécifique.
- La formation d'une phase cristalline s'accompagne le plus souvent d'un changement de composition du verre résiduel. Les propriétés nominales du verre sélectionné (durabilité chimique) ne sont alors plus assurées.

Le choix d'une matrice vitreuse adaptée au confinement d'un type de déchet particulier résulte par conséquent d'un compromis entre toutes ces propriétés. Actuellement, les verres borosilicatés sont utilisés à l'échelle industrielle pour confiner les déchets de haute activité en France (verre R7T7), aux USA, au Royaume-Uni, en Russie, en Belgique, en Allemagne et au Japon (seuls les Russes se sont orientés vers l'emploi de verres de phosphate).

II.4. Les procédés de vitrification

La France a développé successivement deux procédés de vitrification des déchets de haute activité, l'un discontinu, l'autre continu. Le premier fut exploité au stade de pilote industriel à Marcoule. Il porte le nom de « technique de vitrification en pot » et consiste à introduire dans un four de fusion une boue constituée par la solution à traiter et les matières premières vitrifiables puis en fin de remplissage, chauffer le récipient afin de sécher, calciner puis fondre le mélange. Le second procédé (Figure 6) fut tout d'abord mis en œuvre dans l'atelier de vitrification de Marcoule (AVM) en 1978 puis dans les ateliers de vitrification R7 (1989) et T7 (1992) de La Hague (AVH) [6].

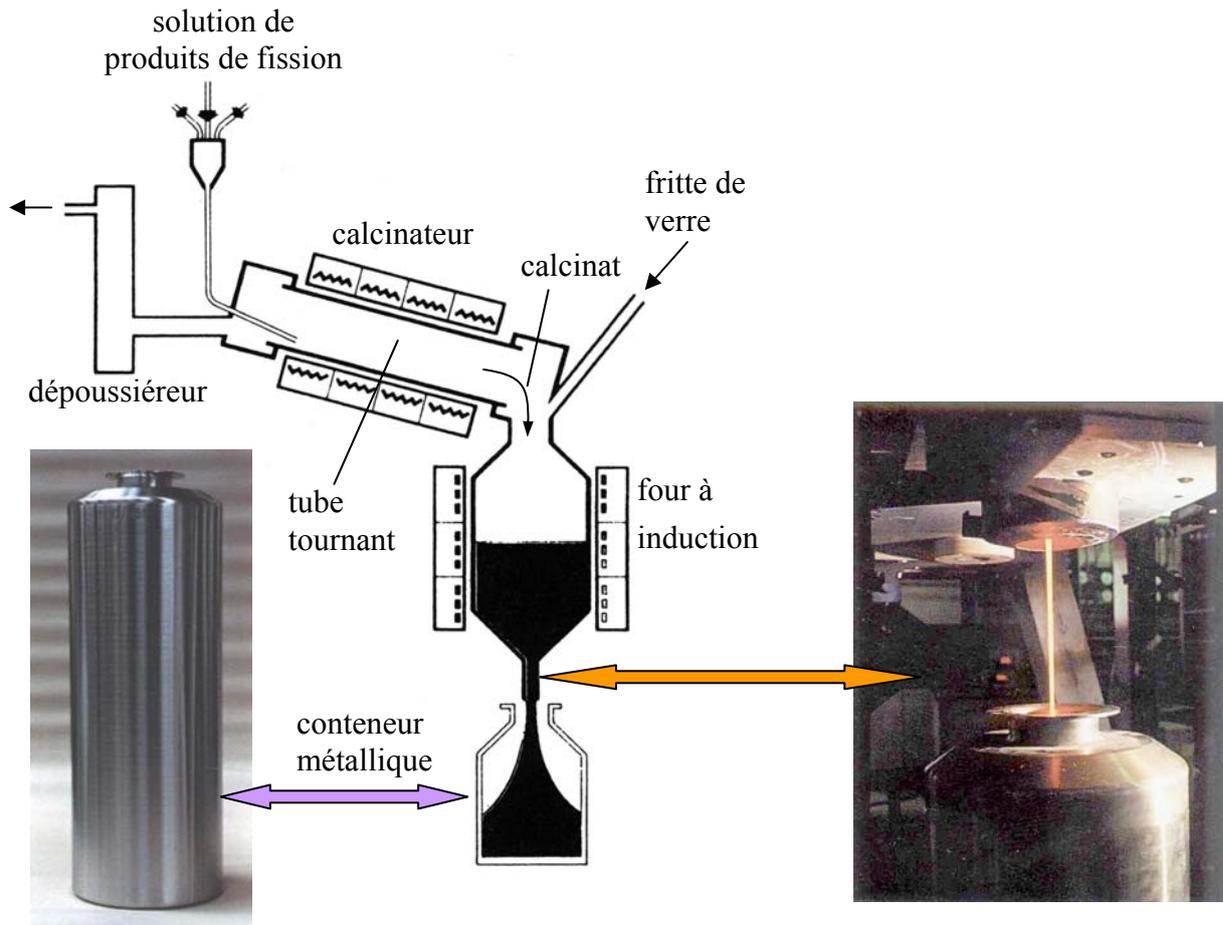


Figure 6. Schéma du procédé actuel de vitrification continu [6] et photos d'une coulée de verre et d'un colis standard de verre [3].

La solution de produits de fission à traiter est introduite en continu dans un calcinateur métallique tournant, chauffé à 500°C ce qui permet de décomposer une partie des sels en oxydes et d'évaporer l'eau. Le calcinat ainsi obtenu est introduit en continu dans un four de fusion en inconel chauffé par induction, alimenté par ailleurs par une « fritte » de verre qui permet d'apporter entre autre les éléments chimiques indispensables à la réalisation d'un verre (formateurs de réseau). Le four est chauffé à des températures comprises entre 1000 et 1150°C et permet de décomposer le reste des nitrates ayant subsistés et de réaliser la vitrification par réaction entre la fritte en fusion et le calcinat. Une vanne thermique située à la base four est ouverte toutes les huit heures pour faire couler la fonte dans un conteneur métallique sur lequel, après remplissage, un couvercle est posé et soudé. Un colis standard de déchets vitrifiés se présente sous la forme d'un cylindre de 43 cm de diamètre et de 1,3 m de hauteur. Son volume interne est de 170 L pour un volume de verre contenu de 150 L soit une masse de 400 kg de verre R7T7 (densité $\approx 2,7$ à $2,8$). Chaque année, La Hague produit environ 130 m³ de déchets vitrifiés, soit environ 800 conteneurs.

Récemment, une amélioration au procédé de vitrification continu a été développée. Il s'agit du procédé de fusion en « creuset froid » (figure 7). Dans cette configuration, la fonte est

chauffée par induction directe à haute fréquence et les parois du four sont refroidies par une circulation d'eau qui permet de former une couche de verre solide (auto creuset) à l'interface fonte/paroi. Cette couche de verre protège les parois du four contre la corrosion de la fonte de verre et permet ainsi d'augmenter la durée de vie du four par rapport au procédé AVM. Grâce à la technologie du creuset froid, les températures de fusion peuvent désormais atteindre près de 2000°C, ce qui autorise l'élaboration de verres plus réfractaires et plus durables (obtenus en augmentant par exemple la teneur en éléments réfractaires tels que Zr, Al et Si) et l'augmentation du taux de charge en déchets. C'est ce type de four qui serait envisagé pour la fusion des verres pour confiner les déchets issus des combustibles UOX3 ($T_{\text{fusion}} \sim 1300^\circ\text{C}$) [36].

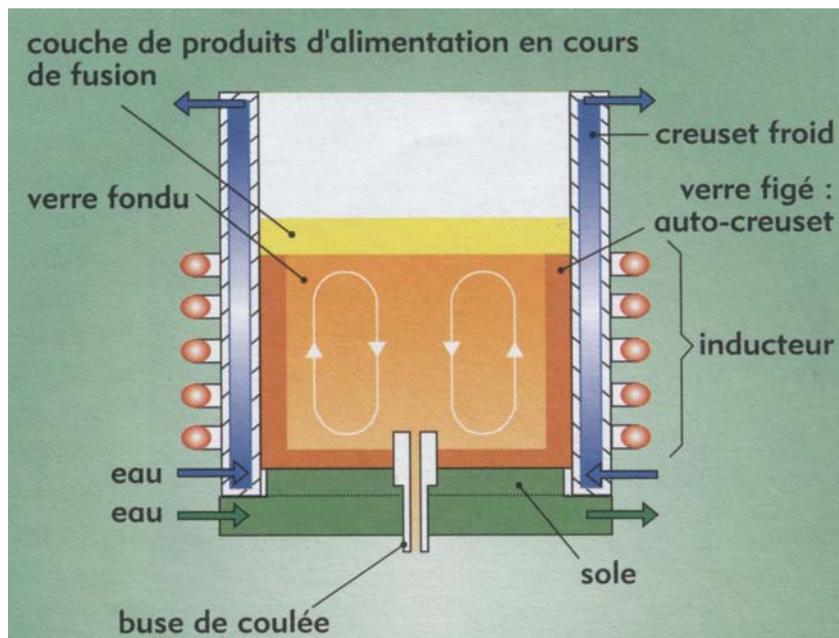


Figure 7. Principe de fonctionnement du creuset froid [37].

III. Evolution des combustibles et de la composition des déchets

III.1. Combustibles à haut taux de combustion

Dans le souci de diminuer les fréquences de renouvellement du combustible dans les réacteurs nucléaires, la tendance actuelle est à l'augmentation du taux de combustion⁷. Ainsi, le combustible de type UOX3 [38] qui serait enrichi à 4.9% en ^{235}U , devrait séjourner 4,6 ans en réacteur (au lieu de 2,4 ans pour le combustible UOX1) et fournir une puissance comparable au combustible UOX1, soit une énergie totale produite de 60GWj/t (tableau 1).

⁷ Actuellement c'est le combustible UOX2 (taux de combustion 45GWj/t) qui est utilisé dans les centrales nucléaires françaises. Le combustible UOX3 n'existe pas encore et les données diverses le concernant et reportées dans ce chapitre résultent de simulations.

Combustible	UOX1	UOX3
Enrichissement en ^{235}U	3,5 %	4,9 %
Taux de combustion	33 GWj/t	60 GWj/t
Durée en réacteur	2,4 ans	4,6 ans
Composition du combustible utilisé avant retraitement	955 Kg U	924 Kg U
	10 Kg Pu	13 Kg Pu
	0,6 Kg AM	1,8 Kg AM
	34 Kg PF	61 Kg PF

Tableau 1. Tableau comparatif des caractéristiques des combustibles UOX1 et UOX3 (AM=actinide mineur ; PF=produit de fission). La composition du combustible UOX3 utilisé a été obtenue par simulation.

III.2. Nouvelles compositions de solutions de déchets

L'utilisation dans l'avenir du combustible UOX3 aura pour conséquence l'augmentation de la production de déchets nucléaires par unité de masse de combustible. En effet, comme le montre le tableau 1, il est attendu une augmentation de la quantité de PF proportionnelle au taux de combustion. Par contre, la concentration en AM sera plus importante que celle attendue dans le cadre d'une augmentation proportionnelle au taux de combustion. Cependant, comme le combustible séjournera plus longtemps dans le réacteur, la quantité de déchets produite par unité de temps reviendra sensiblement au même. Plutôt que de procéder à une dilution des solutions de déchets, qui aurait permis de se ramener à des concentrations en PF égales à celles des solutions actuelles (mais qui aurait tout de même conduit à un enrichissement relatif en AM), il a été choisi de conserver les nouvelles concentrations et de procéder à la vitrification des déchets en optimisant le taux de charge grâce à l'utilisation d'un procédé permettant des températures plus élevées. Par conteneur, le pourcentage de déchets à incorporer dans le verre sera donc plus important et passera de 12,7% massique pour le verre R7T7 à 19% massique (valeurs nominales). Pour comparaison, le tableau 2 fournit les teneurs massiques en oxydes des éléments contenus dans les solutions de PF obtenues après retraitement des combustibles usagés UOX1 (valeurs réelles) et UOX3 (valeurs calculées).

Lanthanides	Masse totale de l'élément (g/t d'U)	Isotopes radioactifs	Masse en isotope radioactif (g/t d'U)	période
La	1205	stable	-	-
Ce	2352	¹⁴⁴ Ce	23,37	284,3 j
Pr	1109	stable	-	-
Nd	4000	stable	-	-
Pm	85,88	¹⁴⁷ Pm	85,88	2,62 a
Sm	777,2	¹⁵¹ Sm	15,99	93 a
Eu	133,2	¹⁵⁴ Eu	19,5	8,6 a
		¹⁵⁵ Eu	12,4	4,8 a
Gd	76	stable	-	-

Tableau 3. Inventaire des isotopes radioactifs et non radioactifs de la famille des lanthanides présents à hauteur de plus de 50 g dans un combustible utilisé UOX1 refroidi pendant 3 ans [4].

III.3. Les contraintes pour l'élaboration d'une nouvelle matrice vitreuse de confinement

Suite à l'augmentation du taux de déchets à incorporer par colis de verre, plutôt que de chercher à étendre le domaine du verre R7T7, il a été décidé de mettre au point une nouvelle matrice vitreuse de confinement. Voici les principaux points du cahier des charges concernant la formulation et l'élaboration d'un tel verre de stockage :

-capacité à accueillir l'ensemble du spectre des éléments (radioactifs ou non) présents dans les déchets (tableau 2) issus du retraitement des combustibles à haut taux de combustion.

-température de transition vitreuse (T_g) supérieure à celle du verre R7T7 ($T_g=515^\circ\text{C}$). En effet, l'augmentation de la charge en radionucléides thermiques (⁹⁰Sr et ¹³⁷Cs) conduira à un dégagement de chaleur plus important. Il faut donc faire en sorte que la température au sein du colis de verre ne dépasse pas la T_g afin qu'au cours de l'entreposage et du stockage, tout risque de cristallisation soit écarté.

-faible tendance à la cristallisation lors de la coulée et du refroidissement (lorsque $T > T_g$) pour les raisons invoquées en II.3.

-résistance élevée à la lixiviation et tenue élevée à l'auto-irradiation (caractéristiques devant être garanties à long terme).

-verre élaborable à 1300°C maximum. La technologie du creuset froid permet dorénavant d'atteindre des températures de fusion de l'ordre de 2000°C mais pour des raisons liées à la fois à la nature des conteneur de coulée et au risque d'évaporation d'éléments volatils tels que RuO_2 et Cs_2O si la température de fusion est trop élevée, la température de fusion est limitée à 1300°C .

-viscosité du verre à la coulée de l'ordre d'une centaine de poises afin de pouvoir remplir correctement les conteneurs.

IV. Choix des verres riches en terres rares comme matrice de confinement des déchets issus de combustibles à haut taux de combustion.

IV.1. Intérêt des verres riches en terres rares

Devant la nécessité d'incorporer de plus grandes quantités de produits de fission (dont une part très importante est constituée par la famille des lanthanides) et d'actinides mineurs, les verres riches en terres rares apparaissent comme une matrice de confinement potentielle pour les déchets de type UOX3. En effet, ces verres sont connus pour leur grande durabilité chimique et des matrices vitreuses contenant des quantités importantes de terres rares ont déjà été développées dans le cadre du confinement spécifique des actinides (verres LnSiAlO [39,40,41] appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$) et pour confiner des déchets riches en Pu (verres LaBS appartenant au système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO-ZrO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$ où M est un alcalino-terreux). Ces verres constituent de bons candidats pour cette application de part leur grande capacité d'accueil des lanthanides et actinides et leurs excellentes propriétés de comportement à long terme. Cependant leur température d'élaboration trop élevée ($T > 1450^\circ\text{C}$) constitue un critère rédhibitoire pour le choix de ces verres comme matrice de confinement pour les déchets de type UOX3 envisagés ici (température d'élaboration limitée à 1300°C).

Par ailleurs, la solubilité des terres rares dans les verres nucléaires est une problématique récurrente dans l'étude des matrices vitreuses de confinement. En effet, les terres rares sont souvent considérées comme de bons simulants des actinides et l'étude de leur processus de solubilisation revêt une importance majeure dans des verres borosilicatés simplifiés dérivés du verre R7T7 (SON68, CE57) [42,43,44]. Pour ces mêmes verres, l'évolution de l'environnement de la terre rare suite à l'altération des verres a également été étudié [45,46].

IV.2. Développement d'une nouvelle matrice vitreuse riche en terres rares pour confiner les déchets de type UOX3

Dans le cadre du confinement des solutions de produits de fission issus des combustibles 60GWj/t, une valeur nominale de PFA⁹ a été fixée par le CEA à 19% massique (dont 5,22% de TR et 0,58% d'actinides mineurs). Compte tenu du fait que l'incorporation de grandes quantités de terres rares a un effet favorable sur la durabilité chimique des verres et de la possibilité de réduire la température de fusion d'un verre grâce à l'ajout d'éléments modificateurs de réseau (ajout d'alcalin pour un verre type LaBS) ou de bore (pour un verre type LnSiAlO), le CEA a proposé une composition verrière contenant 16% massique de terres rares et représentant un bon compromis pour constituer une matrice vitreuse de confinement. Il a été proposé dans un premier

⁹ Les déchets PFA sont définis comme la somme des oxydes de PF, 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 et ZrO_2 provenant de la fritte de verre). Les contributions des oxydes de phosphore, nickel, chrome et fer ne sont pas prises en compte.

temps que les terres rares de ce verre se répartissent de la façon suivante : 6% simuleront à la fois les terres rares et les actinides mineurs apportés par les solutions de déchets et les 10% restants proviendront de la fritte de verre mélangée au calcinat lors de la fusion. Par la suite, il pourra être envisagé une distribution différente des terres rares en diminuant par exemple le taux apporté par la fritte de verre et en augmentant le pourcentage de déchets dans le verre afin de conserver la même teneur en terres rares dans le verre.

Un travail d'optimisation de la composition proposée par le CEA a été réalisé par I. Bardez au LCMCP dans le cadre de son travail de thèse [22,36]. La composition arrêtée à l'issue de cette étude est présentée dans le tableau 4.

IV.3. Nécessité de travailler sur une composition simplifiée : le verre A

oxydes	Verre complet (% molaire)	Verre complet (% massique)	Verre simplifié (% molaire)	Verre simplifié (% massique)
SiO ₂	59,70	47,70	61,79	50,70
B ₂ O ₃	8,64	8,0	8,94	8,50
Al ₂ O ₃	2,95	4,0	3,05	4,25
Na ₂ O	8,49	7,0	14,41	12,19
CaO	5,36	4,0	6,32	4,84
ZrO ₂	1,83	3,0	1,89	3,19
Li ₂ O	5,03	2,0	-	-
Fe ₂ O ₃	1,03	2,19	-	-
NiO	0,31	0,31	-	-
Cr ₂ O ₃	0,19	0,38	-	-
P ₂ O ₅	0,21	0,39	-	-
SrO	0,30	0,42	-	-
MoO ₃	1,20	2,30	-	-
MnO ₂	0,28	0,32	-	-
Cs ₂ O	0,40	1,49	-	-
BaO	0,44	0,91	-	-
TeO ₂	0,15	0,33	-	-
Y ₂ O ₃	0,09	0,26	-	-
La ₂ O ₃	0,70	3,02	0,81	3,60
Ce ₂ O ₃	0,73	3,20	0,76	3,40
Pr ₂ O ₃	0,34	1,50	0,35	1,59
Nd ₂ O ₃	1,63	7,28	1,68	7,74

Tableau 4. Compositions molaires et massiques des verres complet et simplifié, optimisés dans le cadre du travail de thèse d'I. Bardez.

Le verre réel comporte des éléments provenant des solutions de produits de fission ainsi que des éléments issus de la fritte de verre soit une cinquantaine d'éléments chimiques différents.

Les études de formulation du verre, menées par I. Bardez ont été réalisées sur une composition dite « complète » comportant seulement 22 oxydes. Pour parvenir à cette composition, un certain nombre d'éléments ont été éliminés de la composition réelle: c'est le cas des platinoïdes Ru, Rh et Pd (difficiles à incorporer sous forme métallique dans le verre) et des composés GeO_2 et As_2O_3 présents en quantités insignifiantes. D'autres éléments présents en faibles quantités (Ag_2O , CdO , In_2O_3 , SnO_2 et Sb_2O_3) ont été substitués par BaO . De la même façon, SeO_2 , Rb_2O et TcO_2 ont été substitués par TeO_2 , Cs_2O et MnO_2 respectivement car ils possèdent des propriétés physico-chimiques voisines. Enfin, l'ensemble des terres rares présentes dans les déchets (du lanthane au dysprosium) et des actinides (U, Pu, Np, Am, Cm) ont été simulés par les quatre premiers lanthanides de la série les plus abondants (La, Ce, Pr et Nd). Une fois parvenu à obtenir un verre fusible dans la gamme de température souhaitée, la composition verrière a été optimisée de sorte à minimiser sa tendance à la cristallisation lors du refroidissement de la fonte à $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La composition obtenue à l'issue de cette étude est fournie dans le tableau 4.

Dans le but de réaliser des études structurales sur ce verre, des simplifications supplémentaires ont dues être réalisées pour permettre d'aboutir à un verre « simplifié » renfermant seulement 10 oxydes. Ce verre a été obtenu en éliminant les éléments additionnels P_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 et NiO ainsi que MoO_3 , MnO_2 et TeO_2 . Les alcalins Li_2O et Cs_2O ont été simulés par Na_2O et les alcalino-terreux BaO et SrO par CaO . Enfin, Y_2O_3 a été simulé par La_2O_3 . La composition obtenue du verre comportant quatre terres rares est indiquée dans le tableau 4. Des études ont été menées sur des verres dans lesquels l'ensemble des quatre terres rares est substitué par une seule, successivement La, Ce, Pr et Nd. Dans ce verre, le cérium possède une faible solubilité, vraisemblablement due à la coexistence de deux degrés d'oxydation III et IV (le Ce(IV) étant peu soluble [43]). Les trois autres terres rares considérées individuellement conduisent à des comportements voisins du liquide surfondu suite à une descente lente en température à $6^\circ\text{C}/\text{min}$ (cristallisation d'une même phase cristalline de structure apatite). Dans le cas du verre avec lanthane une phase cristalline supplémentaire présente en faible proportion et correspondant au silicate $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est également mise en évidence. En terme de solubilité de la terre rare et d'importance de cristallisation suite au traitement thermique de refroidissement lent à $6^\circ\text{C}/\text{min}$, les comportements des verres contenant des terres rares trivalentes sont donc proches et il a été choisi de substituer ces quatre terres rares par le néodyme qui est la terre rare la plus abondante parmi les produits de fission (cf tableau 2). Le choix de cette terre rare repose également sur les caractéristiques spectroscopiques intéressantes de l'ion Nd^{3+} ($4f^3$) qui permettent de l'employer comme sonde ponctuelle dans le cadre des études structurales (utilisation de la spectroscopie d'absorption optique, cf chapitre3 §III.2.1.). La composition du verre à sept oxydes ainsi obtenu, appelé dorénavant verre A, est indiquée dans le tableau 5.

oxydes	% molaire	% massique
SiO ₂	61,81	50,68
Al ₂ O ₃	3,05	4,25
B ₂ O ₃	8,94	8,50
Na ₂ O	14,41	12,19
CaO	6,33	4,84
ZrO ₂	1,90	3,19
Nd ₂ O ₃	3,56	16,35

Tableau 5. Composition du verre A indiquée en pourcentages molaire et massique

V. Enjeux de cette étude

Un verre de confinement a pour objectif d'intégrer de façon homogène une grande quantité de produits de fission et d'actinides mineurs. Chacun de ces éléments chimiques ont un rôle particulier sur la structure du verre (mode d'insertion, localisation dans le réseau vitreux, effet sur le degré de réticulation du verre) ou sa tendance à la cristallisation. L'étude structurale du verre réel est impossible à cause de sa trop grande complexité et de l'inefficacité de la plupart des moyens d'investigations. Nous travaillerons donc sur la composition simplifiée A qui prend en compte les principaux éléments structuraux.

Le verre A comporte deux types d'ions modificateurs : l'alcalin Na⁺ et l'alcalino-terreux Ca²⁺. D'une façon générale, les ions modificateurs ont un rôle très important car ce sont eux qui modifient la structure du verre en coupant des liaisons silicium-oxygène au sein du réseau vitreux (création d'atomes d'oxygène non pontants) et en modifiant la spéciation des espèces pouvant nécessiter une compensation de charge telles le bore et l'aluminium. Les deux ions Na⁺ et Ca²⁺ de natures chimiques distinctes sont susceptibles d'avoir un rôle différent sur la structure du réseau vitreux. Nous nous proposons donc d'étudier les phénomènes de compétition pouvant avoir lieu entre ces deux ions en analysant l'impact au niveau structural d'une variation de leurs concentrations relatives (à teneur globale en ions modificateurs constante). Dans le cadre des verres riches en terres rares, les ions modificateurs facilitent l'insertion de la terre rare en créant des sites d'accueil (zones dépolymérisées dans le réseau vitreux) et de ce point de vue, l'étude du rôle respectif de ces deux ions revêt une importance particulière. Le sodium du verre A simule l'ensemble des autres ions alcalins présents dans le verre réel (Li⁺, Rb⁺ et Cs⁺). De la même manière, le calcium simule les autres ions alcalino-terreux (Sr²⁺ et Ba²⁺). D'une façon exhaustive, il faudrait étudier l'effet conjugué de tous ces ions modificateurs pour se rapprocher de la composition du verre réel. Nous nous limiterons cependant dans ce travail de thèse à étudier l'effet de différents ions alcalins considérés individuellement en présence de calcium et l'effet de différents ions alcalino-terreux considérés individuellement en présence de sodium. En plus de ces études structurales, l'impact d'une variation des concentrations relatives des ions Na⁺ et Ca²⁺ et l'effet de l'incorporation d'autres ions alcalins (respectivement d'autres ions alcalino-terreux)

en substitution du sodium (respectivement du calcium) sera également étudié sous l'angle de la cristallisation.

Le verre A contient également une unique terre rare, le néodyme, qui a pour but de simuler les actinides mineurs ainsi que l'ensemble des autres terres rares présentes dans les produits de fission. Etudier le mode d'insertion du néodyme dans le verre et son rôle structural au sein du réseau vitreux est donc nécessaire mais pas suffisant puisque cela ne constitue qu'un aspect du problème. Il est également important de s'intéresser à la tendance des verres à la dévitrification. Nous étudierons donc l'impact au niveau du comportement en cristallisation du verre A de l'incorporation d'autres terres rares (du lanthane au lutécium) en substitution du néodyme.

VI. Conclusion du chapitre 1

Dans le cadre d'un stockage géologique profond, les matrices vitreuses, de part leurs propriétés remarquables, constituent un très bon matériau de confinement. Le verre R7T7, utilisé à l'échelle industrielle depuis de nombreuses années, permet ainsi de confiner les solutions de déchets issues des combustibles UOX1 enrichis à 3,5% en ^{235}U . Dans le but de diminuer les fréquences de renouvellement du combustible en réacteur et de retraitement des combustibles usés, des combustibles UOX3 à plus haut taux de combustion (60GWj/t) et enrichis à 4,9% en ^{235}U sont envisagés. A terme, l'emploi de ces combustibles fournira, après retraitement, des solutions de déchets enrichies en actinides mineurs dû au plus long séjour en réacteur. Ces modifications de compositions associées au souhait de réduire le nombre de colis de verre en augmentant le taux de charge en produits de fission et actinides mineurs impose de rechercher un nouveau verre de confinement. Suite aux travaux de thèse de I. Bardez, une nouvelle matrice vitreuse a ainsi été mise au point (capacité d'accueil de l'ensemble du spectre des déchets, température d'élaboration n'excédant pas 1300°C, viscosité à la coulée inférieure à 100 poises, température de transition vitreuse élevée, faible tendance à la cristallisation, bonne durabilité chimique et bonne tenue à l'auto-irradiation). Une composition simplifiée à sept oxydes (verre A) issue de cette matrice vitreuse a été retenue pour réaliser les différentes études présentées dans ce travail.

Nous nous proposons en effet d'étudier l'impact des ions modificateurs sur la structure du verre A. Pour cela nous analyserons l'effet d'une modification du rapport Ca/Na ainsi que l'effet de l'incorporation d'autres ions alcalins (respectivement alcalino-terreux) en substitution du sodium (respectivement du calcium) à la fois sur le réseau vitreux et sur l'environnement local de la terre rare. Nous présenterons également une étude sur la compétition des différents ions modificateurs pour la compensation de charge des unités AlO_4^- et BO_4^- . L'effet de l'incorporation d'autres terres rares en substitution du néodyme sur la tendance du verre à la cristallisation sera également étudié au travers de différents traitements thermiques.

Références bibliographiques :

- ¹ Le Figaro, Mardi 15 mai 2007
- ² M. I. Ojovan et W. E. Lee, *An introduction to nuclear waste immobilisation*, Ed. Elsevier (2005)
- ³ *L'énergie nucléaire du futur : quelles recherches pour quels objectifs ?*, Ed. Le Moniteur (2005)
- ⁴ Jean Teillac, *Les déchets nucléaires*, collection *Que sais-je?*, PUF, (1988)
- ⁵ M. Jorda et X. Dumont, L'actualité chimique: *Sciences chimiques et déchets radioactifs*, n°285-286 (avril-mai 2005) 13
- ⁶ D. Alexandre, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 181
- ⁷ *La gestion des déchets nucléaires. La contribution du CNRS et de ses partenaires à travers le Programme sur l'aval du cycle électronucléaire PACE* (2005)
- ⁸ B. Boullis, dans clefs CEA n°46 (printemps 2002) 18
- ⁹ J.-F. Dozol, V. Lamare, dans clefs CEA n°46 (printemps 2002) 28
- ¹⁰ *Les déchets nucléaires*, Ed. Eyrolles (1986) 54
- ¹¹ B. Boullis, dans *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Société Française de Physique (1997) 69
- ¹² P. Leconte, dans clefs CEA n°46 (printemps 2002) 12
- ¹³ H. Masson et al., *C.R. Chimie* **7** (2004) 1227-1234
- ¹⁴ B. Boullis et M. Lecomte, L'actualité chimique: *Sciences chimiques et déchets radioactifs*, n°285-286 (avril-mai 2005) 110
- ¹⁵ I. W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, *Journal of Materials science* **32** (1997) 5851-5887
- ¹⁶ G. Baudin, *Ann. Chim. Fr.* **10** (1985) 481-497
- ¹⁷ C. Fillet, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, F. Audubert, C. Guy, M. Bertolus, J.-E. Lartigue, dans clefs CEA n°46 (printemps 2002) 64
- ¹⁸ J. Carpena et J.-L. Lacout, L'actualité chimique: *Sciences chimiques et déchets radioactifs*, n°285-286 (avril-mai 2005) 66
- ¹⁹ P. Loiseau, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue (2001)
- ²⁰ E.R. Vance, C.J. Ball, M.G. Blackford, D.J. Cassidy, K.L. Smith, *J. Nucl. Mater.* **175** (1990) 58-66
- ²¹ P. Loiseau, D. Caurant, O. Majérus, N. Baffier, C. Fillet, *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 843-852
- ²² D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, J.L. Dussossoy, *J. Nucl. Mater.* **354** (2006) 143-162
- ²³ P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet, *J. Nucl. Mater.* **335** (2004) 14-32
- ²⁴ V. Aubin, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif (2004)
- ²⁵ A.Y. Leinekugel-le-Cocq-Errien, P. Deniard, S. Jobic, E. Gautier, M. Evain, V. Aubin, F. Bart, *J. Solid State Chem.* **180**, 1 (2007) 322-330
- ²⁶ N. Nguyen, A. Ducouret, F. Studer, V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, J.-M. Constantini,

Hyperfine Interact. **166** (2005) 489-493

²⁷ V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, D. Caurant, S. Esnouf, T. Charpentier, J.-M. Constantini, *J. Phys., Condens. Matter* **18**, 16 (2006) 4007-4027

²⁸ O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, *New J. Chem.* **27** (2003) 957-967

²⁹ G. Wallez, N. Clavier, N. Dacheux, M. Quarton, W. Van Beek, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 3007-3016

³⁰ N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. Du Fou De Kerdaniel, L. Aranda et al., *Chem. Mater.* **16** (2004) 3357-3366

³¹ N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, *Chem. Mater.* **14** (2004) 2953-2961

³² B. Grambow, "Nuclear waste glasses - How durable ?", *Elements*, vol. 2, p357-364 (2006)

³³ G. de Combarieu, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI, Altération du verre de confinement R7T7 en condition de stockage géologique (2007)

³⁴ *Matériaux du nucléaire*, Ed. TEC&DOC, Académie des sciences 5 (2000)

³⁵ X. Orlhac, Thèse de doctorat de Montpellier II, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. (1999)

³⁶ I. Bardez, Thèse de doctorat 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 (2004)

³⁷ J.-P. Moncouyoux, J.-P. Nabot, dans clefs CEA n°46 (printemps 2002) 56

³⁸ R. Guillaumont, L'actualité chimique: *Sciences chimiques et déchets radioactifs*, n°285-286 (avril-mai 2005) 23

³⁹ S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen, P. Trocellier, *J. Non-Cryst. Solids* **332** (2003) 115-127

⁴⁰ S. Gavarini, F. Carrot, P. Trocellier, G. Matzen, *J. Non-Cryst. Solids* **332** (2003) 128-140

⁴¹ S. Gavarini, B. Boizot, F. Carrot, P. Trocellier, G. Matzen, *J. Non-Cryst. Solids* **332** (2003) 141-152

⁴² J.-N. Cachia, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate - Application aux actinides dans les verres nucléaires (2005)

⁴³ C. Lopez, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI, Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires (2002)

⁴⁴ C. Lopez, X. Deschanel, J.M. Bart, J.M. Boubals, C. Den Auwer, E. Simoni, *J. Nucl. Mater.* **312** (2003) 76-80

⁴⁵ P. Jollivet, C. Lopez, C. Den Auwer, E. Simoni, *J. Nucl. Mater.* **346** (2005) 253-265

⁴⁶ P. Jollivet, C. Den Auwer, J.-M. Delaye, E. Simoni, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 344-353

Chapitre 2. Etudes bibliographiques

I. DESCRIPTION STRUCTURALE DES VERRES D'OXYDES	28
I.1. Description générale de la structure et des propriétés des verres	28
I.2. Les verres de silicates	29
I.2.1. Le verre de silice	29
I.2.2. Action des ions modificateurs dans les verres silicatés	30
I.3. Les verres de borates	38
I.3.1. Le verre B ₂ O ₃	39
I.3.2. Ajout d'ions modificateurs à B ₂ O ₃	39
I.4. Les verres de borosilicates	41
I.5. L'aluminium dans les verres	44
I.5.1. Les verres d'aluminosilicates	44
I.5.2. Les verres d'aluminoborosilicates	46
I.6. Incorporation des terres rares dans les verres aluminoborosilicatés	47
I.7. Incorporation du zirconium dans les verres silicatés	49
II. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA PHASE APATITE	50
II.1. Structure cristallographique	51
II.2. Une grande souplesse de composition	52
II.2.1. Les britholites pour le confinement des actinides	53
II.2.2. Les apatites silicatées contenant des terres rares	53
III. BILAN DES TRAVAUX ANTERIEURS MENES SUR L'ETUDE STRUCTURALE ET LA CRISTALLISATION DU VERRE A.....	55
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE 2.....	58

Chapitre 2. Etudes bibliographiques

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction générale, ce travail de thèse, dédié à l'étude d'une composition simplifiée à sept oxydes d'un verre de confinement (chapitre 1 §IV.3.) s'articule autour de deux points fondamentaux : structure et comportement en cristallisation. L'étude structurale s'appuie sur un certain nombre de modèles structuraux établis dans la littérature pour des verres de compositions plus simples. Dans une première partie, nous allons donc décrire ces différents modèles structuraux que nous serons amenés à utiliser au cours de cette étude.

En ce qui concerne l'aspect cristallisation, nous verrons au cours de ce travail de thèse que la principale phase cristalline susceptible d'apparaître au sein du verre A traité thermiquement est la phase apatite de formule nominale $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Dans le but d'essayer de comprendre quels sont les facteurs déterminants qui conditionnent la formation de cette phase, de nombreuses études de cristallisation ont été menées, visant notamment à tester l'incorporation de différents ions terres rares, alcalins et alcalino-terreux au sein de la structure apatite. Ce chapitre présentera dans une seconde partie les principales caractéristiques structurales de cette phase, en apportant les éléments bibliographiques indispensables à la compréhension des différentes études menées au cours de cette thèse.

Enfin, dans ce chapitre, nous rappellerons les principaux résultats structuraux, ainsi que ceux concernant la cristallisation de la phase apatite, obtenus lors des travaux antérieurs menés au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) sur le verre A [1,2,3,4].

I. Description structurale des verres d'oxydes

I.1. Description générale de la structure et des propriétés des verres

Un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse [5]. La façon la plus courante d'obtenir des verres est de refroidir brutalement (trempe) une fonte (mélange fondu d'oxydes, d'halogénures, de métaux...) portée à une température supérieure à la température du liquidus du système. De cette manière, en ne laissant pas le temps au système de se réorganiser à l'échelle atomique lors du refroidissement, la trempe permet au matériau solide obtenu de conserver le désordre structural du liquide dont il est issu. Pour cette raison les verres sont généralement considérés comme des liquides surfondus figés [6]. La transition entre le liquide (surfondus car maintenu dans un état métastable à $T < T_{\text{liquidus}}$) et le matériau solide amorphe hors équilibre s'effectue à la température dite de transition vitreuse, notée T_g , qui dépend en fait de la

vitesse de trempe. L'état physique obtenu, appelé état vitreux, est thermodynamiquement instable¹ et présente donc un excédent d'énergie libre par rapport à l'état stable qui est l'état cristallin pour $T < T_{\text{liquidus}}$. Comme tous les matériaux amorphes, la structure des verres est caractérisée par l'absence d'ordre à moyenne et grande distance. En revanche, il apparaît que localement à courte distance, les éléments constitutifs du verre s'organisent sous forme de polyèdres relativement bien définis.

De nombreuses variétés de verres existent (verres d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures, métalliques, organiques...). Les verres d'oxydes sont généralement constitués d'un mélange plus ou moins complexe d'oxydes (c'est le cas du verre A étudié ici). Cependant, certains oxydes simples, appelés oxydes formateurs, peuvent conduire à eux seuls à la formation de verres : c'est le cas de SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 et As_2O_3 . Etant donné que cette étude porte sur un verre dont le composant principal est la silice (61,8 % molaire), nous allons commencer par présenter la structure du verre de silice pure avant de décrire les évolutions structurales observées lors de la complexification de la composition (ajout d'oxydes alcalins et alcalino-terreux, de B_2O_3 , de Al_2O_3 , d'oxydes de terres rares, de ZrO_2).

I.2. Les verres de silicates

I.2.1. Le verre de silice

Parmi les verres d'oxydes, le verre de silice SiO_2 est l'un des verres les plus réfractaires et les plus durables chimiquement. En revanche, comme on va le voir, en plus de sa température de fusion très élevée, sa structure qui fait intervenir uniquement des liaisons à fort caractère covalent ne permet pas d'envisager le verre de silice pour confiner les déchets nucléaires (difficulté pour ces derniers à s'insérer dans le réseau vitreux de SiO_2). Cependant, du point de vue structural, son étude revêt une importance particulière du fait que la silice est le constituant principal de la quasi-totalité des verres commerciaux et notamment du verre étudié dans cette thèse. La compréhension de sa structure et de ses propriétés est donc indispensable pour pouvoir appréhender les systèmes silicatés plus complexes. La silice vitreuse est composée de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par les sommets² [6]. Dans les composés cristallisés de silice tels que le quartz et la cristobalite, ces unités tétraédriques s'enchaînent de façon régulière au sein d'un réseau périodique. Dans le verre de silice, le désordre structural résulte d'une distribution des angles θ entre polyèdres SiO_4 et des angles diédraux (rotation entre polyèdres voisins) comme indiqué sur la figure 1. Ainsi, l'angle moyen Si-O-Si vaut 144° et la distribution autour de cette moyenne est d'environ $\pm 10\%$ [7].

¹ C'est le liquide surfondu qui, avant de franchir la zone de T_g lors de la trempe, se trouve dans un état métastable (i.e. la configuration du verre correspond à un minimum local d'énergie libre). L'état du verre ne correspond pas à un minimum d'énergie libre bien qu'il en soit proche.

² Ce mode d'assemblage se retrouve dans toutes les formes cristallines stables à pression ambiante de SiO_2 (quartz, tridymite et cristobalite). Dans la silice fibreuse, variété très instable qui ne se forme que dans certaines conditions, les tétraèdres SiO_4 sont reliés entre eux par les arêtes [6].

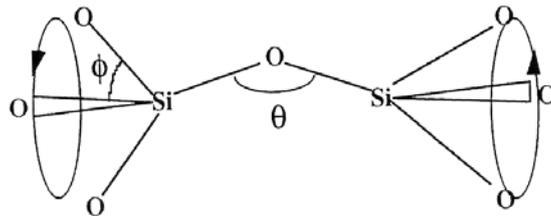


Figure 1: Mode de connectivité des tétraèdres SiO_4 au sein de la silice vitreuse et variation des angles à l'origine du désordre structural.

Cet agencement structural des tétraèdres SiO_4 au sein de la silice vitreuse forme un réseau tridimensionnel dans lequel tous les atomes d'oxygène se trouvent liés de façon ionocovalente à deux atomes de silicium (tous les oxygène sont alors dits pontants). Ceci confère au système une très forte rigidité, ce qui vaut au verre de silice de présenter une température d'élaboration très élevée d'environ 2000°C (la température de fusion de SiO_2 est de 1713°C mais le liquide obtenu étant très visqueux, il est nécessaire de porter la température à 2000°C) [8]. En raison de sa difficulté technique d'élaboration (température d'élaboration élevée et temps d'affinage importants), les applications du verre de silice pur sont relativement restreintes (fibres optiques et pièces d'optiques pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, ampoules de lampes halogènes, hublots de navettes spatiales...) [9]. Pour faciliter sa mise en œuvre (diminuer la température d'élaboration et la viscosité) et également modifier ses propriétés physiques, d'autres composés, les oxydes modificateurs de réseau, sont généralement ajoutés à la silice. L'effet structural de ces éléments est présenté dans le paragraphe suivant.

I.2.2. Action des ions modificateurs dans les verres silicatés

Création d'atomes d'oxygène non pontants

L'introduction de cations modificateurs dans un verre de silice a pour effet de rompre des liaisons Si-O-Si et de créer des oxygène non pontants (NBO³) à raison d'un par ion alcalin M^+ et deux par ion alcalino-terreux M^{2+} (figure 2). Les ions modificateurs ont donc pour effet de dépolymériser le réseau silicaté, c'est-à-dire créer des discontinuités au sein du réseau vitreux tridimensionnel en introduisant des liaisons ioniques ($\text{M}^+ \text{---} \text{NBO}$ ou $\text{M}^{2+} \text{---} \text{NBO}$). A mesure que le taux d'ions modificateurs augmente, le réseau vitreux perd de sa rigidité. Une des conséquences les plus importantes est la diminution de la température de liquidus (de 1713°C jusqu'à environ 800°C pour 25% molaire de Na_2O) (figure 7b) et de la viscosité. Selon la teneur en ions modificateurs dans le verre, différents types d'unités silicatées peuvent être obtenues : par convention, on les nomme unités Q^n où n représente le nombre d'oxygène pontants (figure 3). Ainsi, une unité Q^4 correspond à un tétraèdre SiO_4 engagé dans quatre liaisons pontantes alors que

³ NBO signifie « non bridging oxygen » (oxygène non pontant).

l'unité Q^0 fait référence à un tétraèdre SiO_4 dont les quatre atomes d'oxygène sont tous non pontants (entités SiO_4 entièrement déconnectées du réseau vitreux).

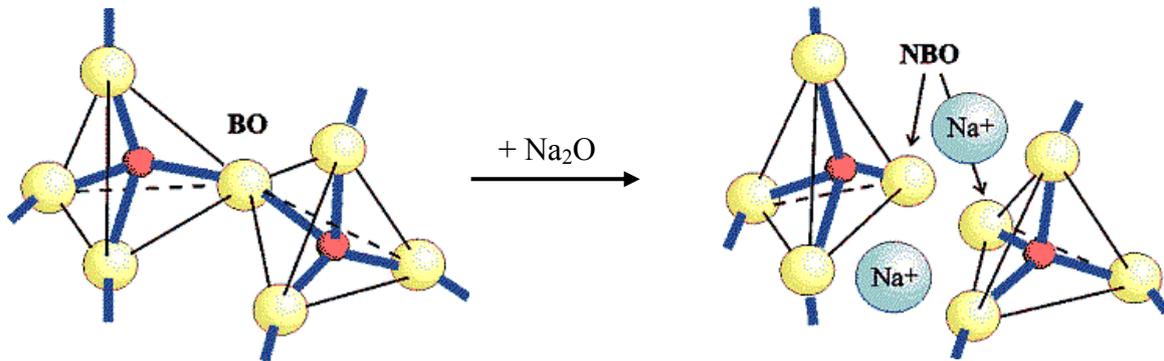


Figure 2: Rupture d'une liaison Si-O-Si et création de deux atomes d'oxygène non pontants par ajout de Na_2O [10].

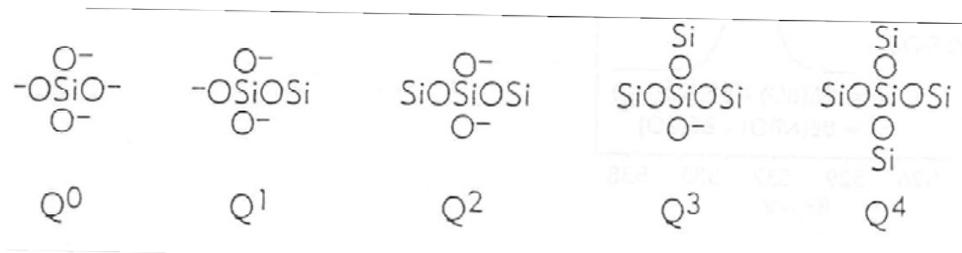


Figure 3: Présentation des différentes unités SiO_4 Q^n pouvant exister au sein des verres silicatés.

Localisation (distribution) des ions modificateurs au sein du réseau vitreux

Différents modèles ont été avancés pour décrire la localisation des ions modificateurs au sein du réseau vitreux. Le modèle du « **réseau aléatoire continu** » développé par Zachariasen et Warren [11,12] est construit sur une répartition homogène et aléatoire des ions modificateurs de réseau au sein du verre. Ainsi, à l'enchaînement désordonné des tétraèdres SiO_4 s'ajoute une distribution parfaitement aléatoire des différentes unités Q^n (figure 4).

Plus récemment, grâce aux nouvelles méthodes de caractérisation (EXAFS [13], diffusion de neutrons ou de rayons X [14,15], dynamique moléculaire [16,17]) il a été montré que les ions modificateurs sont en fait répartis de façon inhomogène au sein du réseau vitreux. Dans le modèle du « **réseau aléatoire modifié** », proposé par Greaves [13], le verre est constitué de zones riches en éléments formateurs de réseau séparées par des domaines riches en ions modificateurs de réseau et en NBOs (figure 5).

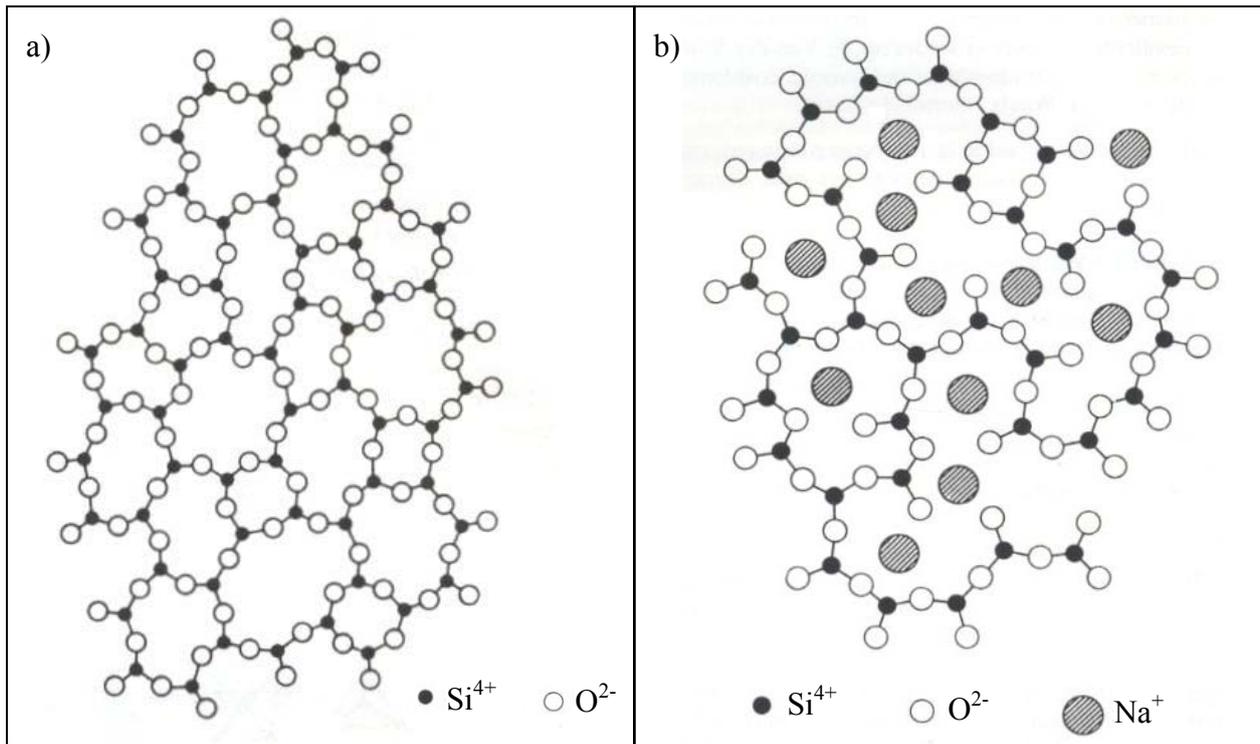


Figure 4: (a) Représentation de la silice vitreuse selon Zachariasen [11]. (b) Modèle du réseau aléatoire continu proposé par Zachariasen et Warren [11,12] pour le binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Dans ces représentations, la quatrième liaison des tétraèdres SiO_4 est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure.

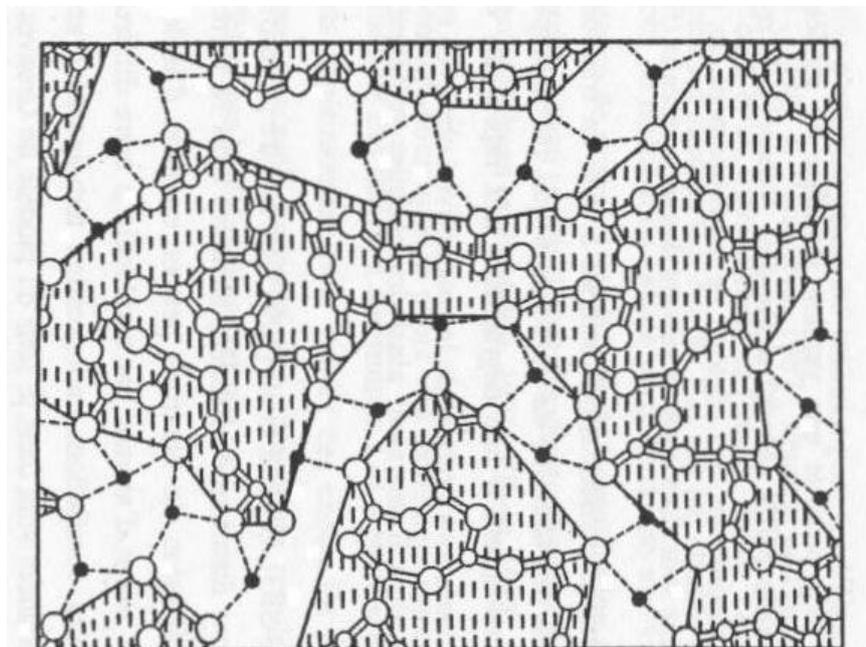


Figure 5: Modèle du réseau aléatoire modifié proposé par Greaves [18] pour le binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (les atomes noirs représentent les ions Na^+).

Définition de la notion de force de champ

Le pouvoir polarisant des cations, c'est-à-dire l'aptitude à déformer un nuage électronique (celui de l'oxygène pour ce qui concerne les verres d'oxydes), peut être estimé grâce à la notion de force de champ. Celle-ci prend en considération la charge Z du cation ainsi que la distance moyenne cation-oxygène, notée a , au sein du verre. La force de champ F s'exprime alors de la façon suivante : $F=Z/a^2$ (a dépend de la coordinence du cation). Cette formule est issue de l'expression de la force qu'exerce un cation sur ses premiers voisins dans le cas d'un modèle électrostatique de charge ponctuelle.

Cette notion est importante car elle permet d'établir une classification des différents cations. Par exemple, le critère de Dietzel [19], indique que les ions modificateurs sont caractérisés par une faible force de champ, inférieure à 0,35 [9] (faible charge, rayon ionique et coordinence élevés) (tableau 1). A l'inverse, les ions formateurs de réseau présentent une force de champ élevée située entre 1,4 et 2 (forte charge, rayon ionique et coordinence faibles).

Element	Valence Z	Ionic Radius (for CN = 6 r in Å*	Most Frequent Coordination Number CN	Ionic Distance for Oxides a in Å	Field Strength at Distance of O ²⁻ Ions Z/a ²	Function in Glass Structure
K	1	1.33	8	2.77	0.13	Network-modifier Z/a ² ≈ 0.1 ... 0.4
Na	1	0.98	6	2.30	0.19	
Li	1	0.78	6	2.10	0.23	
Ba	2	1.43	8	2.86	0.24	
Pb	2	1.32	8	2.74	0.27	
Sr	2	1.27	8	2.69	0.28	
Ca	2	1.06	8	2.48	0.33	
Mn	2	0.91	6	2.23	0.40	
Fe	2	0.83	6	2.15	0.43	
Mn	2	0.83	4	2.03	0.49	
Mg	2	0.78	6	2.10	0.45	
			4	1.96	0.53	
Zr	4	0.87	8	2.28	0.77	
Be	2	0.34	4	1.53	0.86	
Fe	3	0.67	6	1.99	0.76	
			4	1.88	0.85	
Al	3	0.57	6	1.89	0.84	
			4	1.77	0.96	
Ti	4	0.64	6	1.96	1.04	
B	3	0.20	4	1.50	1.34	Network-former Z/a ² ≈ 1.5 ... 2.0
Ge	4	0.44	4	1.66	1.45	
Si	4	0.39	4	1.60	1.57	
P	5	0.34	4	1.55	2.1	
B	3	0.20	3		1.63	

Tableau 1: Classification des cations selon leur force de champ (Dietzel) [19].

D'autres variantes de cette expression de la force de champ existent dans la littérature. Par exemple, la distance cation-oxygène, égale à la somme des rayons ioniques du cation et de l'oxygène, peut être remplacée par le rayon ionique r du cation ($F=Z/r^2$). Bien que ne conduisant pas aux mêmes valeurs numériques, toutes ces notations sont équivalentes puisqu'elles conduisent à la même classification des cations.

Effet de la force de champ de l'ion alcalin sur la distribution des entités Q^n

Grâce à la RMN, des courbes de distribution des différentes unités Q^n en fonction de la teneur en ions alcalins ont pu être établies dans des verres binaires SiO_2-M_2O ($M=Li, Na, K$) par Maekawa et al. [20] (figure 6).

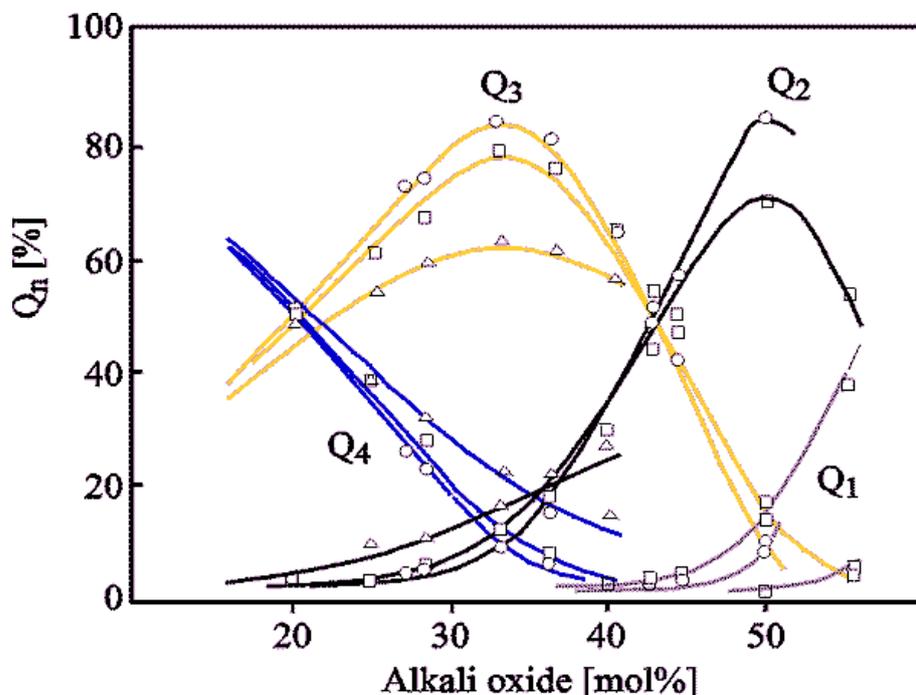


Figure 6: Distribution des entités Q^n au sein des verres SiO_2-M_2O en fonction de la teneur en oxyde alcalin M_2O ($\Delta=Li$; $\square=Na$; $\circ=K$) selon Maekawa et al. [20,10].

	Li_2O-SiO_2	Na_2O-SiO_2	K_2O-SiO_2
k_3	0,08	0,02	0,01
k_2	0,30	0,06	0,01
k_1	-	0,14	0,02

Tableau 2: Constantes d'équilibre k_n associées à l'équilibre $2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ déterminées par Maekawa et al. [20] de sorte à reproduire les distributions d'unités Q^n présentées figure 6.

Les travaux de ces auteurs ont montré que pour une même concentration en oxyde alcalin M_2O , la distribution des unités Q^n pouvait varier selon la nature de l'ion alcalin introduit dans le verre. Cet effet peut être interprété en terme de déplacement de l'équilibre $2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ ($n=3,2,1$) au sein du liquide surfondu, d'autant plus déplacé vers la droite que la force de champ de l'ion alcalin est élevée (tableau 2). Ce déplacement d'équilibre, particulièrement marqué pour le lithium, est en accord avec la forte propension de cet alcalin à conduire à de la démixion (formation de zones enrichies et appauvries en lithium) [21]. De plus, une étude de l'évolution de la concentration des unités Q^n en fonction de la température par spectroscopie Raman a montré que cet équilibre tend à être déplacé vers la droite quand T augmente pour les compositions s'écartant du domaine de démixion [22].

Effet des ions alcalino-terreux

Maehara et al. [23] se sont intéressés au système $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67\text{SiO}_2$ comportant des teneurs croissantes en alcalino-terreux en substitution du sodium (à teneur totale en oxygène constante). Leurs études montrent que l'introduction d'ions alcalino-terreux induit un déplacement de l'équilibre $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^2 + \text{Q}^4$ vers la droite (figure 7). Par ailleurs, comme pour les ions alcalins, l'augmentation de la force de champ des ions alcalino-terreux conduit également à un déplacement de l'équilibre vers la droite.

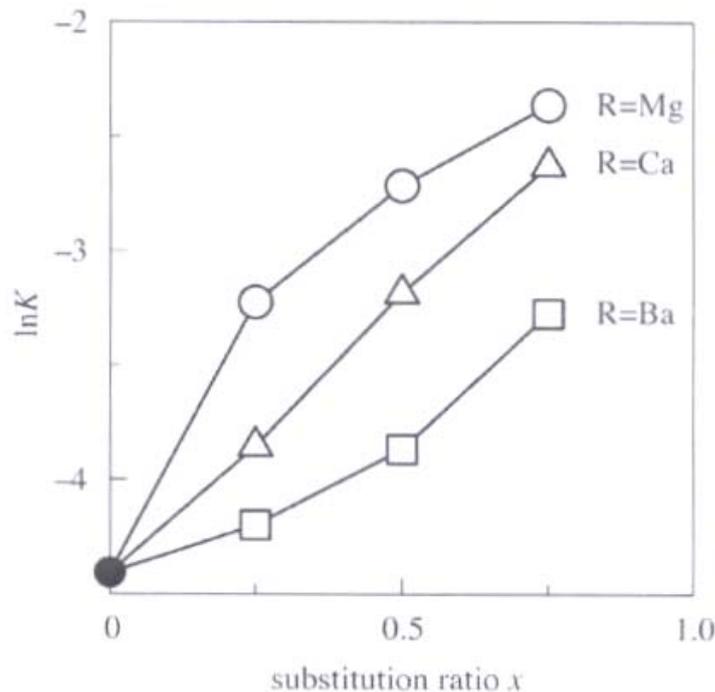


Figure 7: Variation de la constante d'équilibre K associée à l'équilibre $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^2 + \text{Q}^4$ en fonction de la composition du verre $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67\text{SiO}_2$ ($R=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) [23].

Une simulation d'un verre de composition wollastonite CaSiO_3 par dynamique moléculaire et méthode Monte Carlo [24] fait état d'ions Ca^{2+} en coordinence moyenne $N=6,3$ avec une distance moyenne Ca-O d'environ $2,40 \text{ \AA}$. Les deux modèles mettent en évidence que la majorité des oxygène pontants sont également liés au calcium. Enfin, la distribution Ca-Ca n'est pas similaire à celle existant dans la wollastonite cristallisée, c'est-à-dire qu'aucun agencement en couche des polyèdres CaO_N n'a pu être observé. Par contre, une étude par diffusion des rayons X aux grands angles montre que l'environnement du strontium (distances Sr-Si et Sr-Sr), au sein du verre de composition $32,4.\text{SrO}-6,0.\text{Na}_2\text{O}-61,6.\text{SiO}_2$, semble se rapprocher de celui du calcium dans CaSiO_3 [25].

L'étude du verre MgSiO_3 [26] par RMN MQMAS ^{25}Mg à très haut champ montre qu'il existe plusieurs sites du magnésium. Ces sites présentent le même nombre de coordination mais se distinguent par la distorsion du polyèdre MgO_6 .

Schneider et al [27] ont étudiés les verres $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ et $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Ces auteurs ont montré que les populations Q^n obtenues par des calculs thermodynamiques sont cohérentes avec

les valeurs expérimentales, issues de RMN ^{29}Si , à condition de considérer que les unités Q^4 sont organisées dans des zones riches en silice, de taille moléculaire, présentant des unités Q^3 aux interfaces. Les mêmes études menées sur d'autres verres silicates contenant du baryum ou un mélange sodium/calcium montrent qu'il n'est pas utile de tenir compte de telles considérations pour obtenir un bon accord entre les résultats de la modélisation et les données expérimentales, ce qui signifie que dans ces verres la répartition des ions modificateurs est bien plus homogène.

Augmentation de la tendance à la séparation de phase avec l'accroissement de la force de champ

La figure 8a représente les diagrammes de phases des binaires $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{alcalin}$) et $\text{SiO}_2\text{-M}'\text{O}$ ($\text{M}'=\text{alcalino-terreux}$). Pour les ions alcalino-terreux à force de champ élevée (Mg, Ca et Sr), il existe un dôme de séparation de phase liquide-liquide au dessus de la courbe du liquidus. On dit alors que la séparation de phase est stable. Pour ces systèmes, la fonte est donc démixée et la trempe d'un tel système conduira inévitablement à un verre également démixé, sauf pour des teneurs très élevées en $\text{M}'\text{O}$.

Pour le baryum, ainsi que pour l'ensemble des alcalins, le dôme de démixion se situe en dessous du liquidus. La séparation de phase devient métastable (on parle alors de lacune de miscibilité métastable). La figure 8b représente ce dôme de démixion subliquidus pour les alcalins Li, Na et K. Ainsi la fonte est homogène et un refroidissement rapide permettra de former un verre non démixé. Par contre, un traitement thermique du liquide surfondu en dessous de la température correspondant au maximum du dôme de démixion pourra induire la séparation de phase au sein du verre.

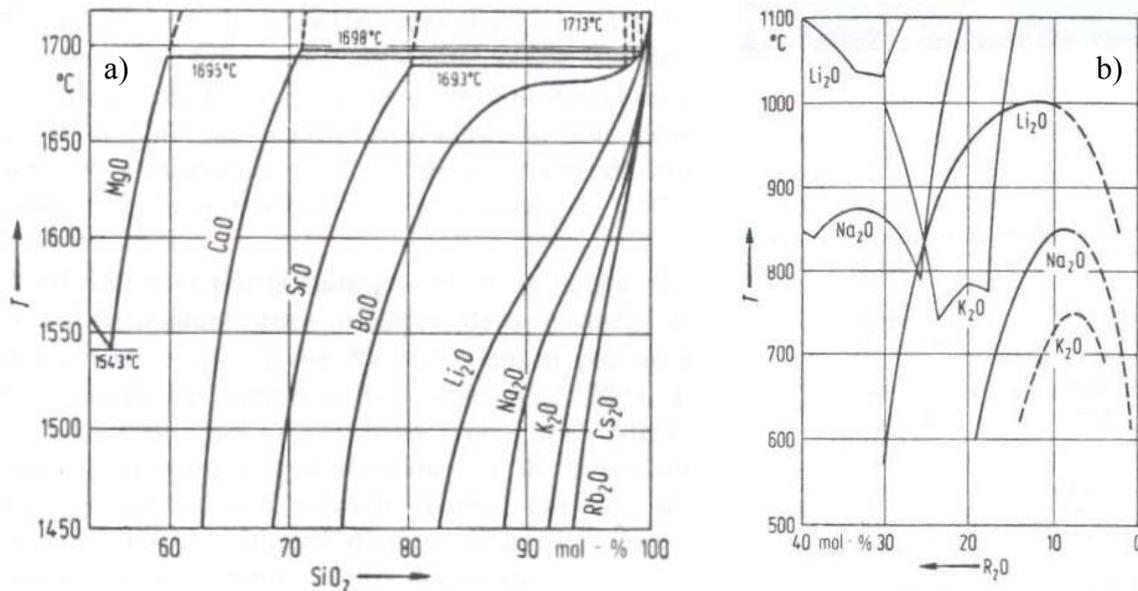


Figure 8: (a) Diagrammes de phases des binaires $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) et $\text{SiO}_2\text{-M}'\text{O}$ ($\text{M}'=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) mettant en évidence l'existence d'un dôme de démixion stable pour les ions alcalino-terreux (excepté Ba). (b) diagrammes de phases des binaires $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$) montrant l'existence d'un dôme de séparation de phase subliquidus (démixion métastable) [6].

Ainsi, il apparaît une tendance de plus en plus marquée à la séparation de phase lorsque la force de champ de l'ion alcalin ou alcalino-terreux augmente. La figure 9a établit une corrélation linéaire entre l'amplitude du dôme de démixion caractérisé par la largeur du dôme d'immiscibilité $\Delta_{0,5}$ (figure 9b) et la force de champ du cation R intervenant dans le système $\text{SiO}_2\text{-R}_n\text{O}_m$.

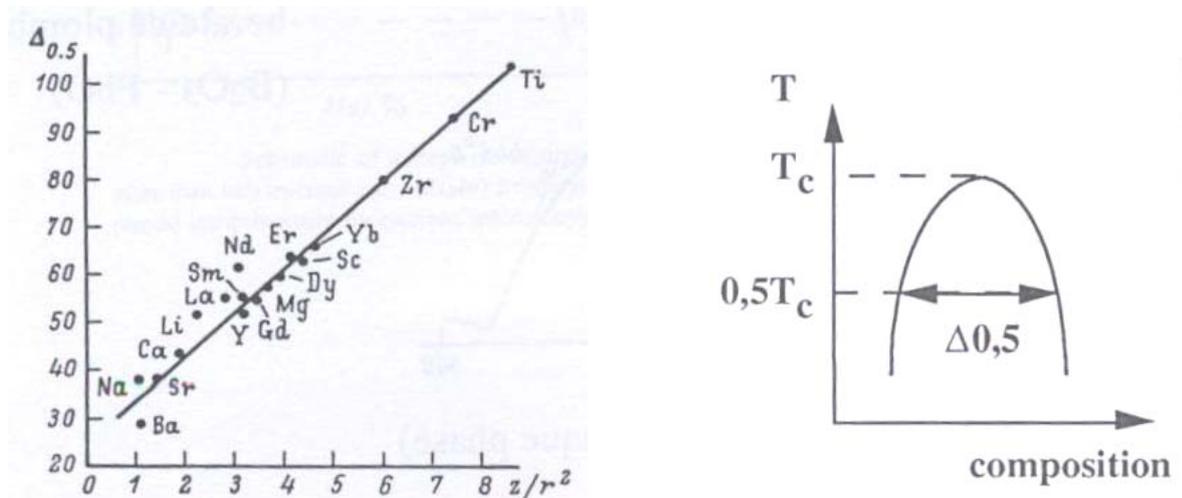


Figure 9: (a) Dépendance de la largeur de la région d'immiscibilité $\Delta_{0,5}$ avec la force de champ du cation dans le système $\text{SiO}_2\text{-R}_n\text{O}_m$ [28]. (b) Paramètres du dôme de démixion.

Comparés aux silicates alcalino-terreux, les silicates de sodium sont donc assez peu sujets à la séparation de phase. Ces verres sont cependant relativement peu utilisés au niveau industriel en raison de leur faible durabilité chimique qui peut être corrigée par l'ajout de calcium [29,30]. C'est donc le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ (dont le diagramme de phase est présenté figure 10a) qui présente un grand intérêt industriel (vitrage, bouteilles, flaconnage...) [9]. L'étendue du domaine d'immiscibilité est représentée figure 10b. Le domaine de séparation de phase devient stable lorsque la composition du verre se rapproche du binaire $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ [31]. Ainsi, à teneur en silice constante, la tendance à la séparation de phase augmente lorsque le rapport $R=[\text{CaO}]/[\text{Na}_2\text{O}]$ croît.

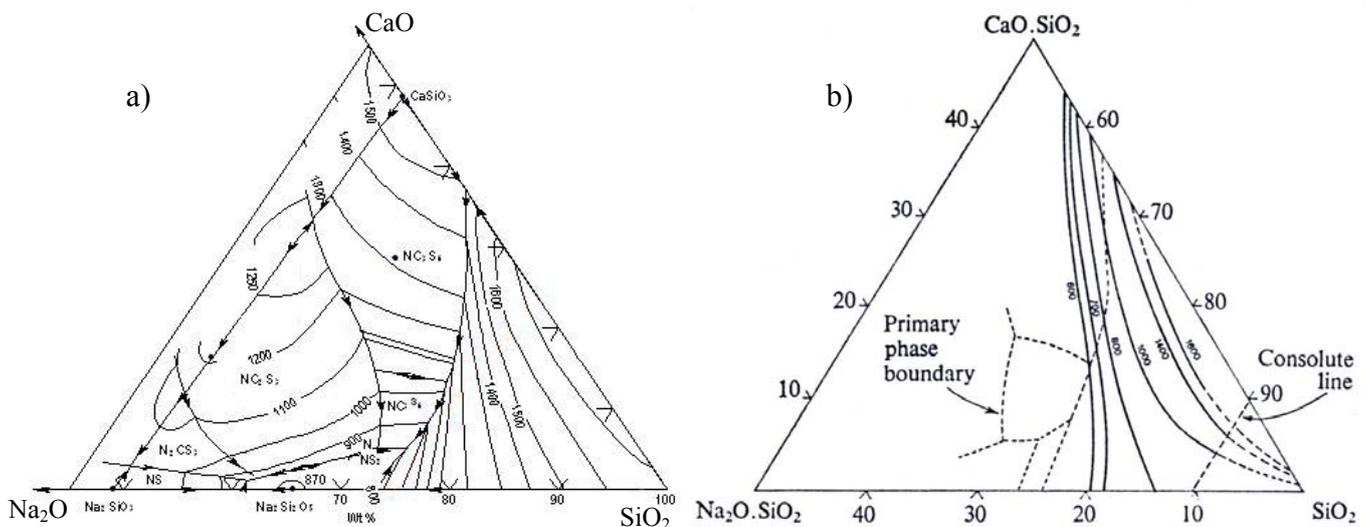


Figure 10: Diagramme de phase (a) et domaine d'immiscibilité [31] (b) pour le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$.

Effet de la nature des ions alcalins/alcalino-terreux sur le volume molaire en oxygène

Changer la nature des ions alcalins et alcalino-terreux au sein du binaire $M_2O(M'O)-SiO_2$ entraîne des variations du volume molaire en oxygène V_m° comme le mettent en évidence les figures 11a et 11b.

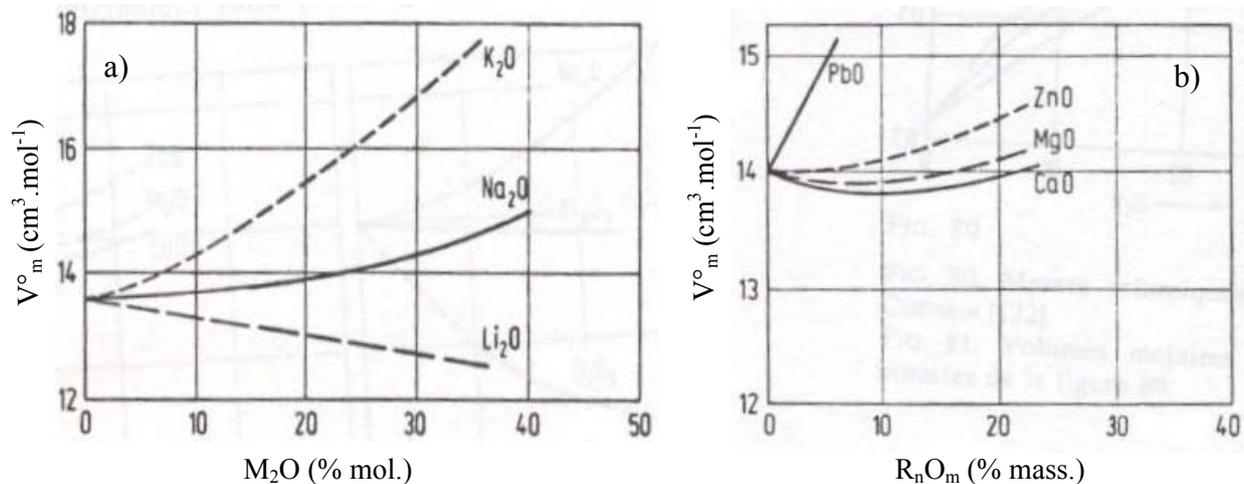


Figure 11: (a) Variation du volume molaire en oxygène V_m° des verres binaires silicates alcalins M_2O-SiO_2 ($M=Li, Na, K$). (a) Variation de V_m° d'un verre Na_2O-SiO_2 par remplacement à masse égale de SiO_2 par un autre oxyde R_nO_n ($R=Ca, Mg, Zn, Pb$) [6]. Notons que l'abscisse de la figure b est donné en pourcentage massique alors que celle de la figure a est donnée en pourcentage molaire.

En ce qui concerne le sodium, l'ajout de faibles quantités de Na_2O à la silice pure n'entraîne qu'une très faible augmentation de V_m° ce qui signifie que les ions Na^+ parviennent à s'insérer dans les espaces vides du réseau vitreux. C'est seulement à teneur plus élevée en Na_2O que l'on observe une croissance plus marquée de V_m° . L'incorporation de potassium entraîne une plus forte expansion du réseau vitreux du fait du rayon ionique plus important de cet ion. Par contre, la courbe du lithium montre que non seulement l'ion Li^+ trouve de la place dans les espaces vides du réseau, mais qu'il provoque en outre une contraction de ce réseau.

Bien que les ions Ca^{2+} présentent un rayon tout à fait comparable à celui des ions Na^+ , l'évolution de V_m° est différente. La force de champ plus importante des ions calcium, due à la charge double, est responsable de la contraction initiale du réseau (comme pour les verres de silicates de lithium). Ce n'est que pour les teneurs plus élevées en calcium que l'expansion du réseau est notable. Le magnésium, quant à lui, provoque un effet similaire à celui du sodium.

I.3. Les verres de borates

Les verres de borates simples ont relativement peu d'applications en raison de leur fort caractère hygroscopique et de leur faible durabilité chimique. Par contre les verres borosilicatés, en particulier les verres appartenant au système $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$, présentent un fort intérêt commercial. Une de leur propriété essentielle est leur grande résistance au choc thermique (verre Pyrex) [9]. Le bore est également un élément non négligeable de la composition du verre A étudié

dans ce travail de thèse (8,9% molaire de B_2O_3). Afin de mieux comprendre la structure de ces verres borosilicates, commençons par étudier la structure de l'acide borique vitreux (B_2O_3). Nous analyserons ensuite l'effet sur la structure de ce verre de l'ajout d'ions modificateurs.

I.3.1. Le verre B_2O_3

L'acide borique vitreux est formé d'unités BO_3 (bore présent uniquement en coordinence 3), rassemblées sous forme d'anneaux plan boroxols $[B_3O_6]^{3-}$ (bande Raman à 808 cm^{-1}) et de triangles BO_3 (figure 12). Expérimentalement, il a été déterminé qu'environ 70% des atomes de bore forment des anneaux boroxols [32,33,34,35]. Signalons que les calculs de modélisation mettent en évidence la formation de seulement 10% d'anneaux boroxols, valeur très éloignée des mesures expérimentales [36,37,38]. Dans ce type de structure où chaque triangle BO_3 est relié à d'autres triangles BO_3 par les sommets, tous les oxygène sont pontants. Le réseau est donc totalement polymérisé. Des mesures de diffusion des rayons X ont permis de déterminer la distance B-O qui vaut $1,37\text{ \AA}$ [8].

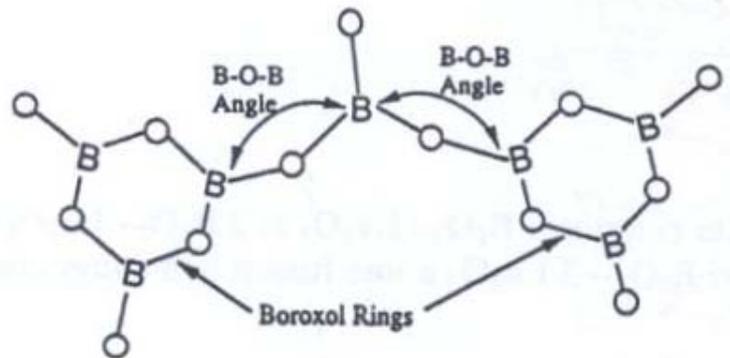


Figure 12: Structure des triangles BO_3 et des unités boroxols $[B_3O_6]$ [39] présents au sein de l'acide borique vitreux et exemple d'enchaînement de ces unités structurales.

I.3.2. Ajout d'ions modificateurs à B_2O_3

L'effet structural de l'addition de modificateurs de réseau à l'acide borique vitreux est décrit par le **modèle de Krogh-Moe** [40]. L'ajout d'ions alcalins conduit dans un premier temps à la transformation progressive du bore trigonal en bore tétraédrique (figure 13), ce qui se voit clairement par RMN ^{11}B avec l'apparition d'un signal spécifique des unités BO_4 qui croît au détriment de celui des unités BO_3 (augmentation du pourcentage relatif N_4 de BO_4). La transformation des unités BO_3 en unités BO_4 a pour conséquence l'augmentation de la rigidité du réseau vitreux par passage d'un réseau bidimensionnel à un réseau tridimensionnel (augmentation de T_g). Différents intermédiaires structuraux [41] se forment successivement au cours de ce changement de coordinence (figure 14). Les unités boroxols de l'acide borique vitreux sont d'abord converties en unités tétraborate puis, lorsque la teneur en ion alcalin augmente, en unités diborate. Les tétraèdres BO_4 contenus dans ces unités portent une charge négative, et nécessitent donc une compensation de charge assurée par les ions alcalins. Ensuite, vers 25% molaire de M_2O ,

la formation d'oxygène non pontants débute dans le verre avec l'apparition de nouvelles unités structurales constituées de triangles BO_3 contenant un ou plusieurs oxygène non pontants. La formation d'oxygène non pontants sur les BO_3 s'accompagne de la diminution du pourcentage de bore tétraédrique au sein du verre (affaiblissement du réseau vitreux accompagné d'une baisse de T_g) (figure 13).

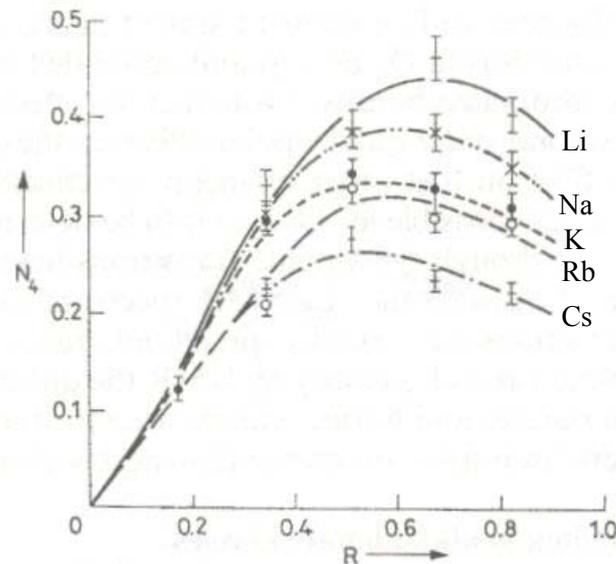


Figure 13: Evolution de $N_4 = \frac{[\text{BO}_4]}{[\text{BO}_3] + [\text{BO}_4]}$ en fonction de $R = \frac{[\text{M}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$ et Cs) [41].

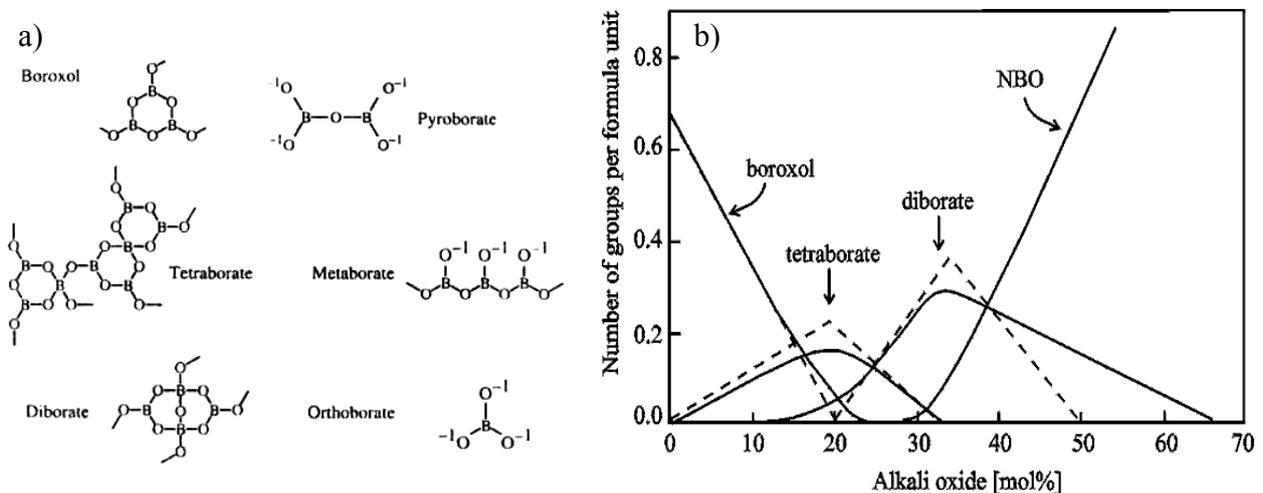


Figure 14: (a) Intermédiaires structuraux de types borates intervenant au sein des verres $\text{B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ [41]. (b) Evolution des concentrations des différents groupes structuraux intervenant dans le verre $\text{B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ en fonction du taux d'alcalins introduit [42].

Pour une même teneur en alcalins, la figure 13 montre que la proportion d'unité $[\text{BO}_4]$ varie au sein des verres de borates avec la nature de l'alcalin. Ainsi, pour une composition donnée, la fraction de BO_4 est d'autant plus faible que la taille de l'ion augmente (i.e. la force de champ diminue). Ceci reflète une compétition entre le processus de formation des tétraèdres BO_4 et celui de création d'oxygène non pontants [41].

Effet de la nature des ions alcalins sur le volume molaire en oxygène

L'analyse du volume molaire en oxygène V_m° des borates alcalins est plus complexe que pour les verres silicates alcalins étant donné l'existence de deux degrés de coordination du bore. En effet, le changement de coordination $BO_3 \rightarrow BO_4$ permet un empilement plus dense des ions O^{2-} si bien qu'il se produit une diminution de la valeur de V_m° par l'introduction des premières quantités d'oxydes alcalins (figure 15). A ce phénomène se superposent les effets observés dans les silicates alcalins à savoir la contraction de la structure par les ions Li^+ et l'expansion par les ions Na^+ et K^+ .

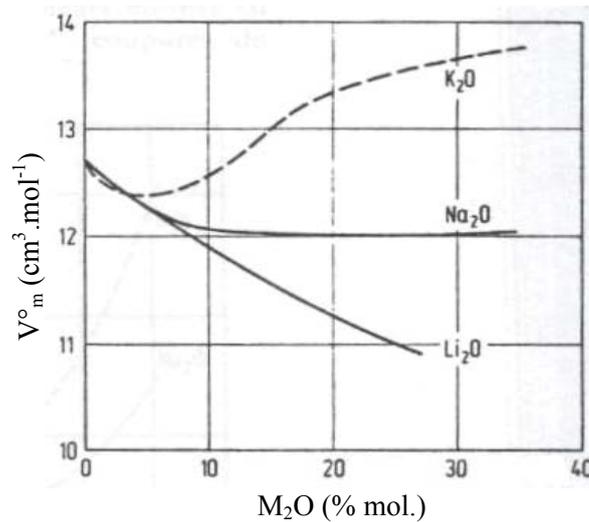


Figure 15: Variation du volume molaire en oxygène V_m° d'un verre binaire $M_2O-B_2O_3$ ($M=Li, Na, K$) [6].

I.4. Les verres de borosilicates

Volume molaire en oxygène

L'introduction de bore dans un verre silicate provoque une diminution du volume molaire en oxygène autorisant un empilement plus compact des atomes d'oxygène (figure 16).

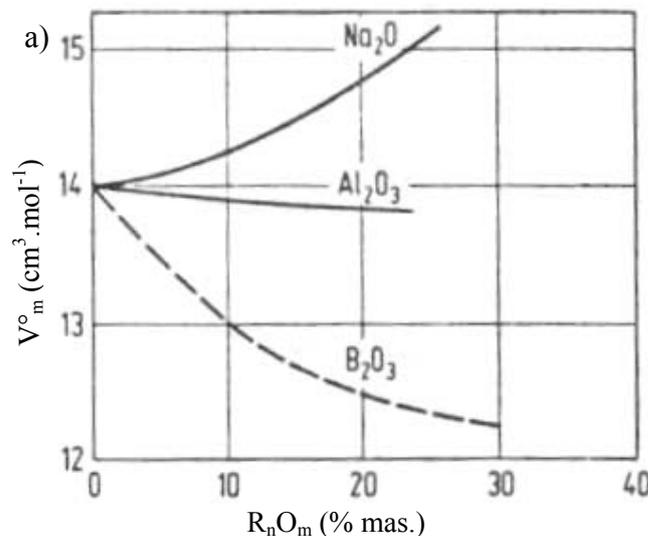


Figure 16: Variation du volume molaire en oxygène V_m° d'un verre Na_2O-SiO_2 (18-82% mas.) par remplacement à masse égale de SiO_2 par un autre oxyde R_nO_m [6].

Domaine d'immiscibilité

Pour obtenir un verre homogène dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, il est nécessaire d'introduire plus de 20% molaire de Na_2O environ. Etant donné l'existence d'un domaine d'immiscibilité sub-liquidus pour les faibles concentrations de Na_2O (figure 17), les verres renfermant moins de 20% molaire de Na_2O peuvent présenter une séparation de phase en deux domaines vitreux distincts, l'un riche en silicium et l'autre riche en sodium et en bore.

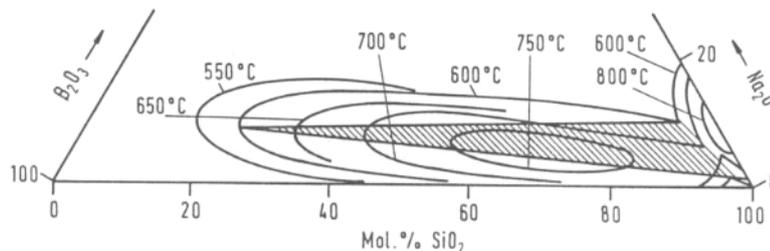


Figure 17: Zone d'immiscibilité sub-liquidus dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ [6].

Modèle de Bray

Le modèle structural développé par Bray et al. [43,44,45] pour les verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, basés sur des études RMN, permet de décrire la structure des verres borosilicatés selon le taux d'ions modificateurs introduit dans la composition et la proportion relative Si/B. D'après ce modèle, deux paramètres suffisent à décrire la structure du verre : $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ et $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ (modèle valable pour $K \leq 8$) :

- **pour $R < 0,5$** : Le réseau vitreux est composé d'une phase riche en silicium et d'une autre phase riche en bore et en sodium. Il est supposé que tous les ions modificateurs convertissent le bore trigonal en bore tétraédrique. Ces deux réseaux relativement disjoints peuvent conduire à une démixion. Lorsque $R = 0,5$, le réseau borate alcalin est essentiellement constitué de groupements diborate (figure 14a).
- **pour $0,5 < R < 0,5 + K/16 = R_{\text{max}}$** : L'ajout d'ions Na^+ détruit progressivement les unités diborate puisque les triangles BO_3 sont transformés en tétraèdres BO_4 . Les unités BO_4 s'insèrent alors dans le réseau silicaté en se liant individuellement à quatre tétraèdres SiO_4 pour former des groupes reedmergnerite $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$ (figure 18b). Etant donné que le modèle s'applique pour $K < 8$ (c'est-à-dire pour des verres contenant moins de quatre fois plus d'atomes de silicium que d'atome de bore), ce processus s'achève lorsque tous les tétraèdres SiO_4 ont pris part aux unités reedmergnerite. Ainsi, dans cette zone, N_4 augmente proportionnellement à la teneur en alcalin jusqu'à la limite $R_{\text{max}} = 0,5 + K/16$ pour laquelle le verre n'est constitué que d'unités diborate et reedmergnerite (notons que lorsque $K = 8$, il y a tout juste assez de silicium pour que toutes les unités diborate puissent être transformées en unités reedmergnerite à $R_{\text{max}} = 1$).
- **pour $0,5 + K/16 < R < 0,5 + K/4 = R_{D1}$** : L'ajout d'ions modificateurs ne modifie plus la concentration de bore en coordinence 4 (N_4 est constant). Les ions modificateurs en excès forment alors des oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4 des unités reedmergnerite. Lorsque la limite supérieure $R_{D1} = 0,5 + K/4$ est atteinte, le verre est constitué de groupements

diborate et reedmergnerite contenant des oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4 .

- **pour $0,5+K/4 < R < 2+K$** : l'ajout de Na_2O supplémentaire détruit dans un premier temps les unités reedmergnerite pour former des tétraèdres $\text{SiO}_4 \text{ Q}^2$ et des unités pyroborate (figure 14a) constituées d'unités BO_3 avec deux oxygène non pontants par BO_3 . Dans un deuxième temps, les ions Na^+ supplémentaire vont détruire les unités diborate pour former des unités métaborate (figure 14a) intermédiaires qui vont se transformer à leur tour en unités pyroborate. Ainsi, N_4 diminue fortement jusque zéro pour $R=2+K$ (figure 18a). A ce stade, le verre est constitué d'unités BO_3 contenant des oxygène non pontants et d'unités $\text{SiO}_4 \text{ Q}^2$. Le verre est alors extrêmement dépolymérisé.

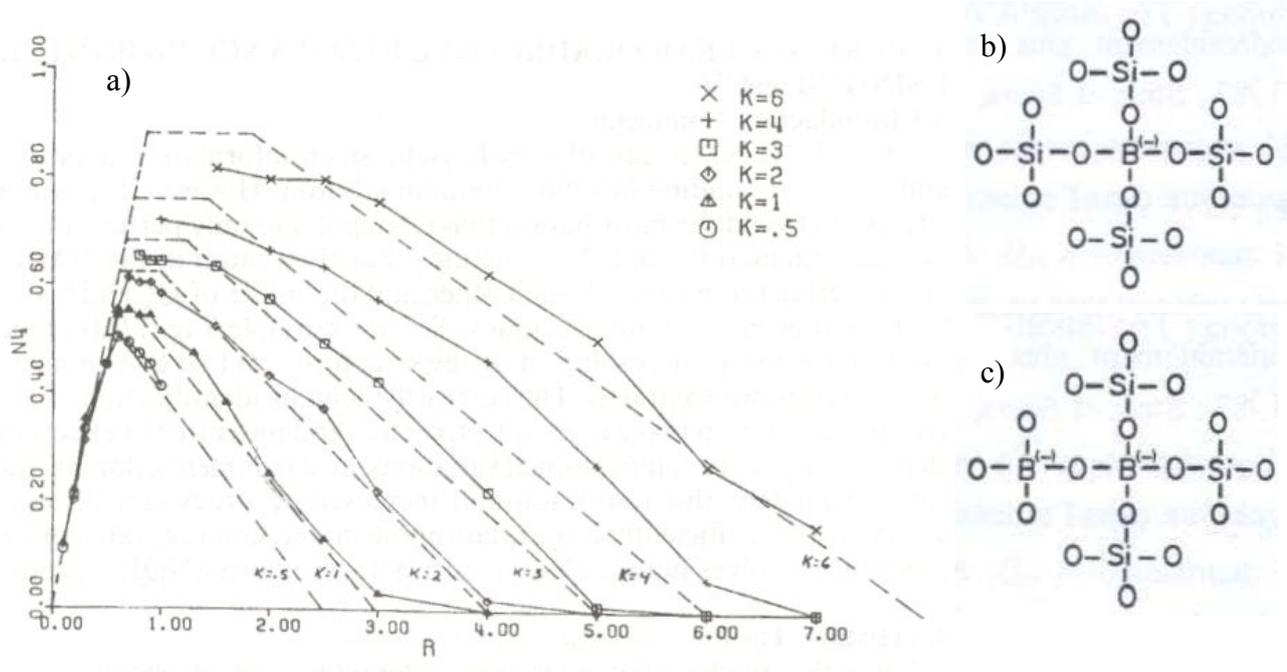


Figure 18: (a) Evolution de $N_4(=[\text{BO}_4]/\{[\text{BO}_3]+[\text{BO}_4]\})$ en fonction de $R=[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ et $K=[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ dans un verre du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (les traits hachurés correspondent aux prédictions théoriques du modèle de Bray) [41]. (b) Représentation structurale de l'unité reedmergnerite et (c) danburite.

Grâce à la spectroscopie Raman, la RMN ^{29}Si , ^{23}Na et ^{17}O [46] ou encore des mesures de RMN 3QMAS du ^{11}B et de ^{17}O [47,48], quelques améliorations et modifications ont été depuis apportées au modèle de Bray :

- **A partir de $R > 0,33$** , il semble que les réseaux borates et silicates se mélangent partiellement en formant des unités danburite (un tétraèdre BO_4 entouré de trois tétraèdres SiO_4 et d'un tétraèdre BO_4) (figure 18c), qui ont pu être détectées par spectroscopie Raman (bande Raman à 630 cm^{-1} [46]) et reedmergnerite. Par ailleurs, il est également proposé que ce sont d'abord les triangles BO_3 non rassemblés en anneaux boroxol qui sont convertis en tétraèdres BO_4 , les anneaux boroxols, plus stables, préférant rester en agrégats [48].
- **Avant R_{max}** , des oxygène non pontants sont formés au sein des tétraèdres SiO_4 non liés à des atomes de bore (avant ce qui est prévu par le modèle de Bray).

- **Pour $R_{\max} < R < R_{D1}$** , la proportion d'unités SiO_4 Q^3 liées à un ou deux atomes de bore serait négligeable d'après les résultats de RMN ^{29}Si . Les atomes d'oxygène non pontants seraient ainsi plutôt formés sur des 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 d'unités danburite qui incorporent plus de bore que les unités reedmergnerite.
- **Pour $R > R_{D1}$** , d'après les études menées par RMN MQ-MAS de ^{17}O , les réseaux silicate et borate seraient moins bien mélangés que ce que prédit le modèle [47].

I.5. L'aluminium dans les verres

I.5.1. Les verres d'aluminosilicates

L'ion aluminium Al^{3+} est classé parmi les ions intermédiaires (tableau 1): il peut se comporter suivant la composition du verre soit en formateur de réseau soit en modificateur de réseau. Introduit dans un verre de silice, la faible polarisabilité des atomes d'oxygène pontants forcent l'aluminium à adopter en partie la coordinence 6 (formation d'entités $[\text{AlO}_6]$) [6]. L'aluminium ne participe plus au réseau et il est alors qualifié de modificateur de réseau.

Lorsque l'aluminium est introduit en même temps que d'autres éléments modificateurs de réseau, il a alors la possibilité de se coordiner à des oxygène non pontants, plus facilement polarisables, pour former des entités tétraédriques $[\text{AlO}_4]^-$. L'aluminium devient alors formateur de réseau (figure 19). L'unité $[\text{AlO}_4]^-$ présente une charge globale négative. Les ions qui vont assurer l'électroneutralité de l'édifice sont alors appelés compensateurs de charge : ils ne créent plus d'oxygène non pontants au sein du verre. Ainsi, l'introduction d'alumine dans un silicate sodocalcique conduit à une réduction des « coupures » (i.e. diminution de la quantité de NBOs) et participe à la réticulation du réseau (augmentation de la viscosité de la fonte).

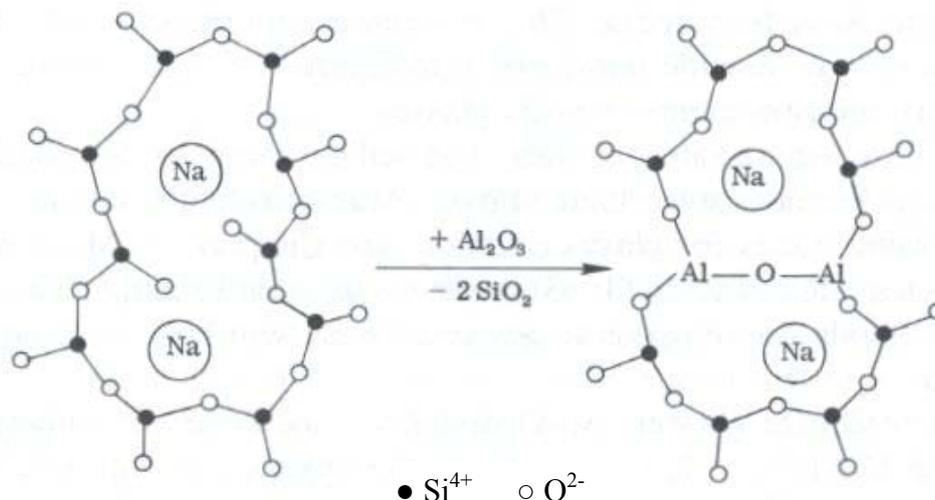


Figure 19: Représentation schématique du remplacement de SiO_2 par Al_2O_3 dans un verre de silicate de sodium [6]. Les ions Na^+ restent au voisinage des unités $[\text{AlO}_4]^-$ pour compenser l'excès de charge négative. La quatrième liaison des tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 est à imaginer au-dessus ou au-dessous du plan de la figure. Précisons que cette représentation fait intervenir des liaisons Al-O-Al qui sont peu probables au sein des verres.

Coordinance de l'aluminium

Bien que l'aluminium puisse exister sous diverses coordiance dans les verres, des études RMN ^{27}Al ont montré que dans les aluminosilicates alcalins [49] ou alcalino-terreux (contenant Ca ou Mg) [50], l'aluminium se trouve principalement en coordiance 4. De l'aluminium en coordiance octaédrique a également été observé dans des verres aluminosilicates dopés en terres rares [51,52]. Une étude récente d'un verre du système $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ conclue à la présence unique d'aluminium en coordiance 4 dans ce type de verre [53].

Compensation préférentielle de charge de l'aluminium

Lorsque du calcium et du sodium sont présents simultanément dans un verre d'aluminosilicate il se pose alors la question de la nature de la compensation de charge des entités $[\text{AlO}_4]^-$ (situation de compétition puisque ces deux ions sont susceptibles de jouer le rôle de compensateur des groupements $[\text{AlO}_4]^-$). Du point de vue thermodynamique, Roy et Navrotsky [54] montrent une affinité supérieure du sodium pour compenser l'aluminium par rapport au calcium. Les travaux de thèse de F. Angeli [30] vont dans le même sens puisqu'ils établissent sur la base d'études RMN MQMAS ^{27}Al que l'aluminium est compensé en priorité par le sodium.

Effet de l'aluminium sur les spectres RMN ^{29}Si

En RMN ^{29}Si , l'introduction d'aluminium dans un verre silicate alcalin conduit à la diminution du déplacement chimique des unités Q^n . La figure 20 présente l'effet sur le déplacement chimique d'un nombre croissant d'atomes d'aluminium (de 0 à 4) en second voisin d'un silicium Q^4 .

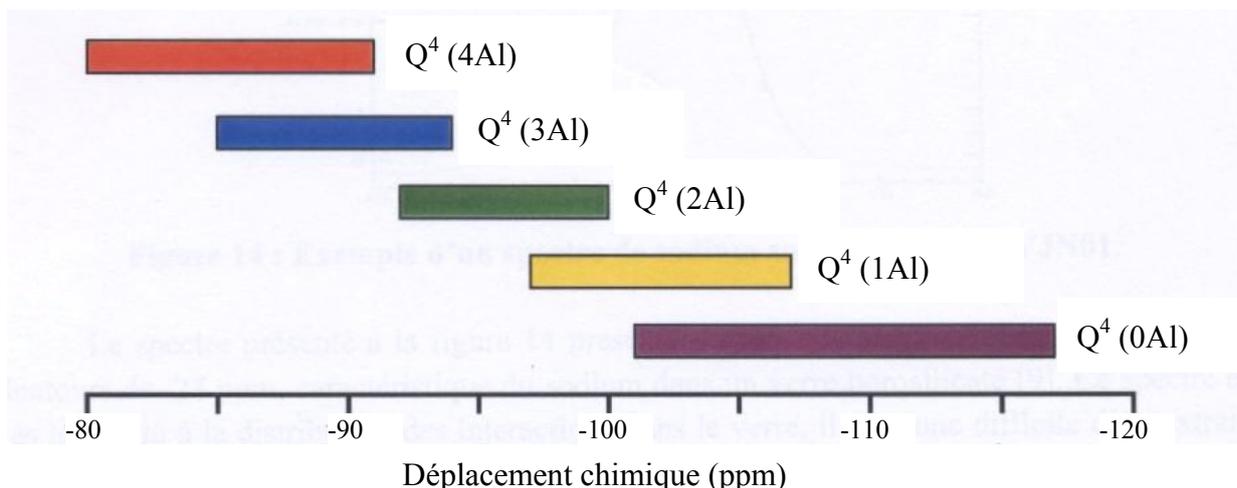


Figure 20: Gamme de déplacement chimique du silicium associée aux espèces Q^4 contenant des atomes d'aluminium en seconds voisins.

I.5.2. Les verres d'aluminoborosilicates

Nous allons franchir une étape supplémentaire dans la complexification de la composition avec l'ajout d'alumine aux verres borosilicatés. D'après le paragraphe précédent, l'introduction d'aluminium dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ risque de changer la spéciation du bore et l'environnement du silicium en modifiant la distribution des ions M^+ au sein du réseau vitreux.

Il convient tout d'abord de distinguer les **verres peralumineux**, pour lesquels il existe un défaut de compensateurs de charges par rapport à l'alumine ($[\text{M}_2\text{O}] < [\text{Al}_2\text{O}_3]$). Au sein de ces verres, les ions M^+ vont préférentiellement compenser les entités AlO_4^- . Ainsi, il n'y a plus assez de cations modificateurs pour permettre au bore de passer en coordinence 4 si bien que ce dernier demeure uniquement en coordinence 3. L'ajout d'aluminium provoque également la diminution du nombre d'oxygène non pontants au sein des tétraèdres SiO_4 , donc une repolymérisation du réseau vitreux comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent (figure 19).

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à la situation $[\text{M}_2\text{O}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$ (**verres peralcalins**) ce qui est le cas du verre A étudié dans cette thèse. Lorsque les ions modificateurs sont en excès par rapport aux ions Al^{3+} , tout l'aluminium se trouve en coordinence 4 et l'excès d'ions modificateurs permet à une fraction du bore de passer en coordinence 4 et autorise la création d'oxygène non pontants au sein des tétraèdres SiO_4 .

Il est connu que l'addition d'alumine au sein des verres borosilicates diminue la tendance à la séparation de phase de ce système. Ceci a été expliqué par l'insertion de l'aluminium entre le bore et le silicium en formant des liaisons B-O-Al-O-Si [55], ce qui augmenterait la compatibilité des réseaux silicatés et boratés.

Le modèle de Bray appliqué aux aluminoborosilicates

L'incorporation d'alumine au sein des verres borosilicatés perturbe la répartition des ions modificateurs au sein du réseau vitreux. Le modèle de Bray développé au paragraphe I.4., et valable uniquement pour les verres borosilicatés, n'est plus applicable dans le cas des verres aluminoborosilicatés. Cependant, différentes adaptations du modèle de Bray ont été proposées afin de tenir compte du rôle des ions aluminium :

- Il a été suggéré, par exemple, de retirer la fraction de Na_2O compensateur de charge des entités AlO_4^- à la teneur en ions modificateurs intervenant dans l'expression du paramètre R du modèle de Bray. De cette manière, R est à présent défini de la façon suivante $R = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$ [56,57] et l'expression de K demeure inchangée. Un tel modèle a également été utilisé par Angeli et al. [58] pour rendre compte de la proportion d'unités $[\text{BO}_4]^-$ au sein d'un verre borosilicate contenant du zirconium. Ces auteurs considèrent alors le facteur R suivant : $R = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{ZrO}_2]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$ et obtiennent un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de N_4 .

- L'ajout d'aluminium au sein d'un verre borosilicate alcalin diminue non seulement la valeur de N_4 par la formation de tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ (qui nécessitent une compensation de charge) mais

également la valeur maximum accessible de N_4 . Ceci est vraisemblablement dû au fait que les liaisons de type $^{[4]}Al-O-^{[4]}B$ sont peu favorables du point de vue énergétique [59] en raison de la forte charge portée par l'oxygène intermédiaire. Partant de ces observations, Stebbins et al. [60] proposent de considérer le bore et l'aluminium comme des cations de même type (à ceci près que l'aluminium est compensé en priorité). Ils suggèrent alors de remplacer la teneur $[B_2O_3]$ du modèle de Bray par la teneur corrigée $[B_2O_3]+[Al_2O_3]$. Ainsi, les expressions de R , K , R_{max} et R_{D1} deviennent :

$$R'=[Na_2O]/([B_2O_3]+[Al_2O_3])$$

$$K'=[SiO_2]/([B_2O_3]+[Al_2O_3])$$

$$R'_{max}=0,5+K'/16$$

$$R'_{D1}=0,5+K'/4$$

Effet comparatif du sodium et du calcium sur la distribution de l'aluminium et du bore

Delaye et al. [61] se sont intéressés, au travers de la diffusion des rayons X aux grands angles couplée à de la dynamique moléculaire et de la modélisation par Monte Carlo inverse, aux interactions relatives existant entre les cations modificateurs Ca^{2+} et Na^+ et les cations trivalents formateurs de réseau Al^{3+} et B^{3+} . De ces études, il ressort que lorsque seul Na_2O est présent dans le verre, la règle de Loewenstein est vérifiée non seulement pour les liaisons de type $Al-O-Al$ mais également pour les liaisons $Al-O-B$ et $^4B-O-^4B$. Avec l'introduction de calcium dans la composition du verre, il a été mesuré une plus grande quantité de ces types de liaisons, bien que la concentration totale demeure inférieure à celle attendue dans le cas d'une distribution aléatoire des ions. Par ailleurs, ces auteurs montrent que le calcium compense préférentiellement l'aluminium plutôt que le bore. L'analyse de l'environnement du sodium et du calcium montre enfin que le sodium agit en pur compensateur de charge (absence de NBO dans environnement local). Par contre la frontière entre le rôle compensateur de charge et le rôle de modificateur de réseau est moins bien défini pour le calcium (celui-ci conserve des NBOs dans son environnement local lorsqu'il est compensateur de charge).

I.6. Incorporation des terres rares dans les verres aluminoborosilicatés

L'incorporation de terres rares a été étudiée dans des verres de borosilicates de composition de base $60SiO_2-15B_2O_3-xNa_2O-(25-x)Al_2O_3$, pour $x = 0$ à 25% molaire, par Li et ses collaborateurs. Ces auteurs ont étudié la limite de solubilité du lanthane, du gadolinium et du néodyme. Ils ont également cherché à augmenter la solubilité de ces éléments en faisant varier la composition des verres ou encore en jouant sur le caractère peralcalin / peralumineux du verre [62,63,64].

Ces auteurs ont montré que, comme pour les verres ternaires, la structure de ces verres dépend fortement du ratio $[Na_2O]/([Na_2O]+[Al_2O_3])$ (figure 21a):

- En ce qui concerne les verres peralcalins, on distingue les deux cas suivants :
 - Pour $([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3] < 0,5$, les verres sont hétérogènes. Ils présentent des zones nanométriques (taille des hétérogénéités $< 5\text{nm}$) riches en bore ou en silicium comme les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. L'ajout de lanthanide dans ces verres provoque la formation de NBO sur les tétraèdres de SiO_4 ainsi qu'une augmentation de la taille des hétérogénéités jusqu'à la formation d'une séparation de phase macroscopique en forme de billes sombres enrichies en bore et en terre rare sur un fond continu plus clair enrichi en silicium. Cette incorporation préférentielle de la terre rare dans des zones boratées indique une compétition 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 un arrangement de type métaborate de terre rare (figure 21b) qui se sépare du mélange lorsque la structure en double chaîne devient trop volumineuse.
 - Pour $([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3] > 0,5$, les verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ sont homogènes. Lorsqu'un élément terre rare est incorporé, les verres deviennent hétérogènes avec comme précédemment des zones de borates riches en terre rare et des zones riches en silicium. Il est proposé que la structure métaborate se forme avec l'ensemble des atomes de bore disponibles dans le verre. L'excédent de terre rare par rapport au bore ($[\text{TR}_2\text{O}_3] - 1/3[\text{B}_2\text{O}_3]$) s'insère quant à lui dans les zones silicatées. Lorsque la concentration $[\text{TR}_2\text{O}_3]$ augmente, des clusters TR-O-TR apparaissent (au delà de 30% massiques) dans les zones silicatées suivie de la cristallisation d'apatite $\text{NaTR}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ lorsque la limite de solubilité de la terre rare est atteinte.

- Pour les verres peralumineux possédant un défaut de compensateurs de charge par rapport à l'alumine, il n'existe aucun ion Na^+ disponible pour aider les deux réseaux borate et silicate à se mélanger. Le verre est démixé et des cristaux de mullite $(\text{Al}_4\text{SiO}_8)_{1,2}$ se forment. Pour ces 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. Pour expliquer la disparition de la mullite lorsque $[\text{TR}_2\text{O}_3]$ augmente, il est proposé que tous les ions Al^{3+} en coordinence 4 de ces verres ne soient pas compensés par les ions Na^+ mais qu'une partie des atomes de bore en coordinence 4 de la structure métaborate soit substituée par des atomes $^{[4]}\text{Al}$. La substitution d'aluminium dans la structure métaborate stabiliserait les doubles chaînes entre elles car le rayon de Al^{3+} est plus grand que celui de B^{3+} . Leur tendance à se séparer du mélange serait donc nettement plus faible (figure 21a). Sur cette même figure, on remarque également que la limite de solubilité de la terre rare est nettement plus élevée dans les verres peralumineux car la terre rare jouerait le rôle de compensateur de charge des unités $[\text{AlO}_4]^-$ au sein de la structure métaborate.

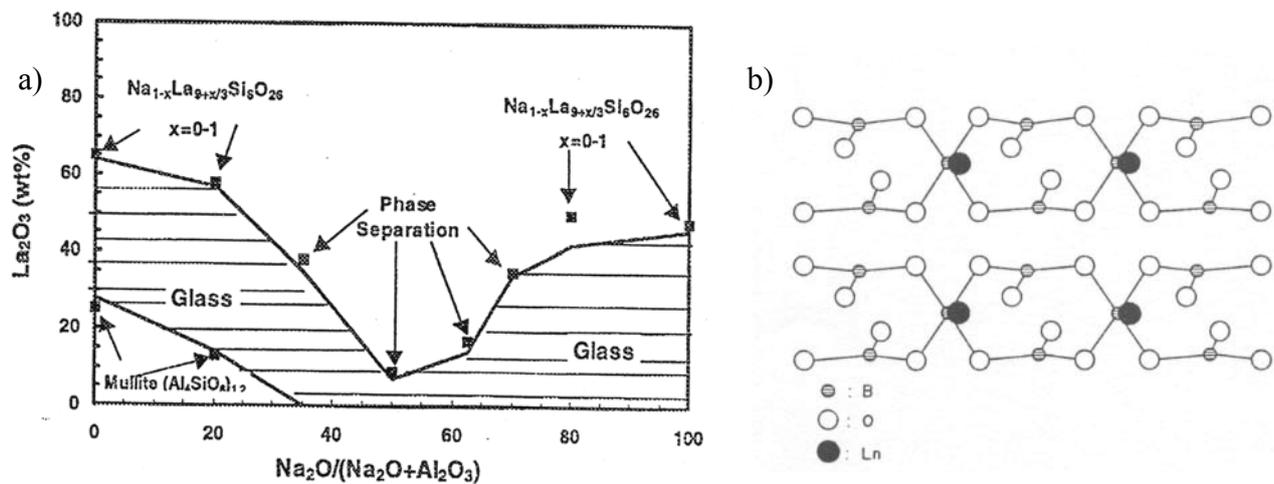


Figure 21: (a) Evolution de la limite de solubilité de La_2O_3 en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre $60\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(25-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x= 0$ à 25% molaire) [64]. (b) Schéma de la structure en chaîne métaborate de terre rare[65].

I.7. Incorporation du zirconium dans les verres silicatés

Le mode d'insertion du zirconium dans les verres silicatés a principalement été étudié par spectroscopie EXAFS et XANES dans des verres aluminoborosilicatés et borosilicatés [66]. L'ensemble de ces études montre que le zirconium adopte principalement la coordinence 6 (figure 22) dans les verres partiellement dépolymérisés avec des distances Zr-O comprises entre 2,07 et 2,10 Å [66,67,68]. Notons que dans les composés cristallisés, le zirconium occupe toujours des sites de coordinence plus élevées [69] (coordinence 7 pour la zircone ZrO_2 et coordinence 8 pour le zircon ZrSiO_4 [67]). Des considérations de valence de liaison indiquent que les atomes d'oxygène pontants ne permettent pas d'assurer une coordinence 6 avec une telle distance moyenne Zr-O [70]. Ainsi, le zirconium serait plutôt relié au réseau silicaté par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène non pontants [66] (figure 22). En seconde sphère de coordination se trouve le silicium, dont la distance moyenne Zr-Si peut varier de façon importante selon la composition du verre : de 3,37 à 3,71 Å [67,71]. Dans les verres de borosilicate de sodium celle-ci vaut environ 3,40 Å [72] et est compatible avec des octaèdres ZrO_6 liés par les sommets aux tétraèdres SiO_4 [66]. Dans les verres partiellement dépolymérisés, les octaèdres ZrO_6 sont en général bien définis et les variations d'environnements sont relativement faibles d'une matrice à une autre. Cela montre ce qui montre que le zirconium impose son environnement dans le verre.

Insérée dans le réseau silicaté, l'entité octaédrique $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ porte une double charge négative et il est donc nécessaire de faire intervenir des ions compensateurs de charge (alcalins ou alcalino-terreux). De ce point de vue le zirconium est souvent considéré comme un agent réticulant puisqu'il draine à lui des ions compensateurs de charge qui n'interviennent alors plus comme modificateurs (augmentation du degré de polymérisation du réseau vitreux) [73].

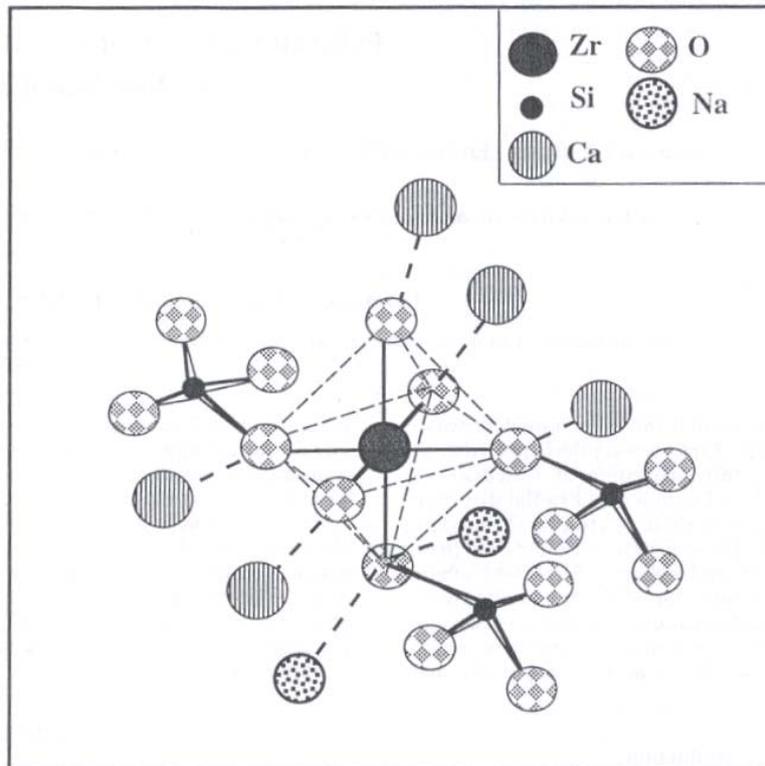


Figure 22: Modèle de la structure locale et à moyenne distance autour de Zr dans le verre SON 68 (version simplifiée inactive du verre R7T7) [69]. Pour plus de clarté, seuls quelques tétraèdres SiO_4 ont été représentés.

Une étude menée sur le rôle du zirconium sur le phénomène de lixiviation [74] met en évidence au sein d'un verre borosilicate, contenant Zr, Cs et Ca, que les entités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ serait préférentiellement compensées par les ions Ca^{2+} plutôt que par les ions Cs^+ . En effet, l'ajout de calcium dans un tel verre diminue la solubilité des alcalins, ce qui montre que le calcium remplace le césium en position de compensateur de charge du zirconium rendant celui-ci plus mobile). L'étude de l'influence de l'alcalin (sodium ou césium) sur la même composition de verre montre que le sodium se trouve davantage en compétition avec le calcium que ne l'était le césium, vraisemblablement du fait que les ions Ca^{2+} et Na^+ présentent des rayons ioniques proches.

II. Caractéristiques générales de la phase apatite

Dans ce travail de thèse, nous verrons au cours des différentes études de cristallisation du verre A que l'apatite est la principale phase cristalline qui apparaît lors de la dévitrification du verre A. C'est pourquoi nous allons présenter dans ce qui suit la structure de cette phase ainsi que les différentes compositions décrites dans la littérature.

II.1. Structure cristallographique

Les apatites constituent une vaste famille de composés de formule générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ où M est un cation bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...) et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...). Tous ces composés cristallisent dans le système hexagonal et appartiennent au groupe d'espace $P6_3/m$. Les cations M^{2+} s'insèrent dans deux types de sites d'accueil:

-les sites 4f (figure 23a) de coordinence 9, localisés sur des axes ternaires. Ces sites peuvent accueillir des lacunes cationiques.

-les sites 6h (figure 23b) de coordinence 7. Ceux-ci sont plus petits que les sites 4f en raison notamment de la présence d'un ion Y^- , localisé à plus courte distance que les oxygène.

Ces ions Y^- occupent les sites 2a positionnés en $z=1/4$ et $z=3/4$ sur l'axe c (axe 6_3). Chaque ion Y^- est entouré de trois sites 6h. Dans le cas des oxyapatites silicatées ($X=Si$ et $Y=O$), les deux atomes d'oxygène par unité formulaire occupant ces sites 2a sont dits libres car ils ne sont liés à aucun silicium. Ce sont ces sites qui vont permettre d'accueillir d'éventuelles lacunes anioniques.

Les apatites peuvent être décrite comme un empilement quasi compact de groupement XO_4 . Cette structure présente deux types de canaux (figure 24). Le premier est occupé par les cations M^{2+} occupant les sites 4f (diamètre d'environ 2,5Å). Le second est occupé par les anions Y^- (diamètre compris entre 3 et 4,5 Å permettant par exemple l'insertion d'ions fluorures F^-).

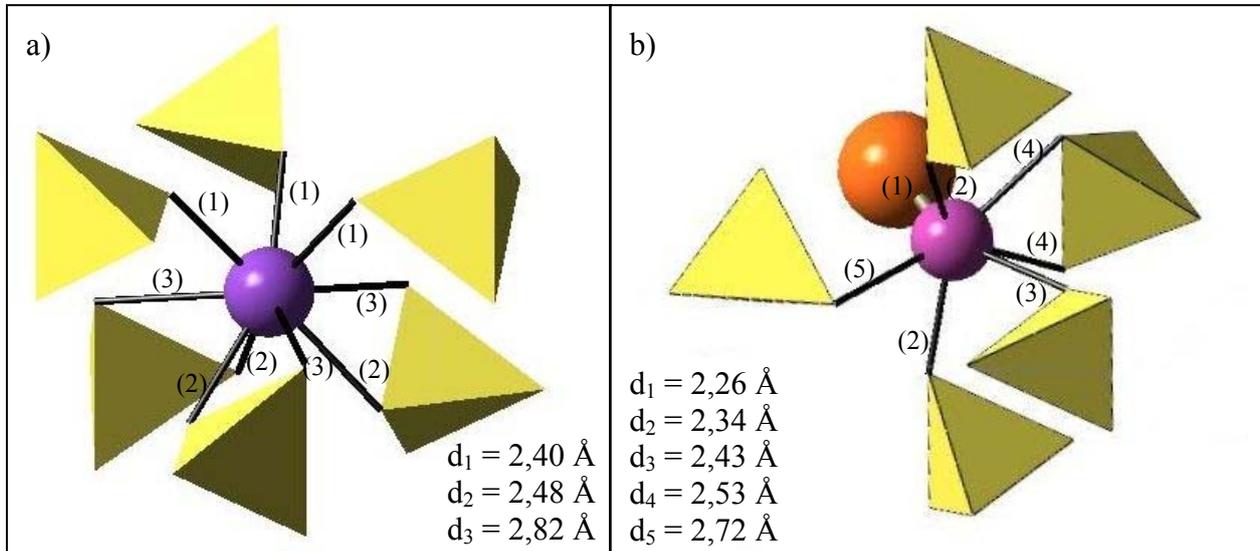


Figure 23: Sites 4f (a) et 6h (b) de la structure apatite correspondant aux sites d'accueil des cations Ca^{2+} et Nd^{3+} dans l'apatite $Ca_2(TR)_8(SiO_4)_6O_2$ et longueurs des liaisons Nd-O. Les cations Ca^{2+} ou Nd^{3+} occupant les sites 6h sont représentés en rose et ceux occupant les sites 4f en violet. L'atome orange présent dans l'entourage du site 6h correspond à l'atome d'oxygène libre (site 2a). Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en jaune.

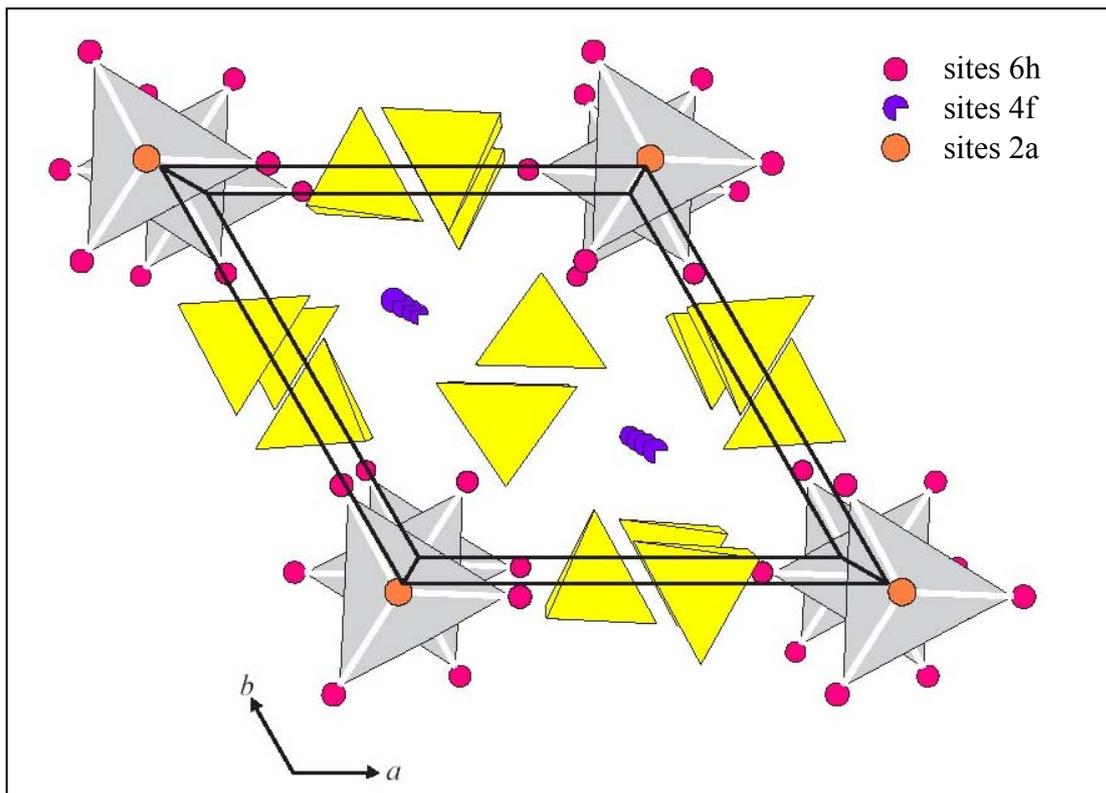


Figure 24: Vue en perspective selon l'axe c de la maille élémentaire de la structure apatite montrant les différents sites d'accueil des cations M^{2+} (4f et 6h) et des anions Y^- (2a). Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en jaune.

II.2. Une grande souplesse de composition

Une des caractéristiques essentielles de cette structure est sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants [75,76]. Ainsi, le calcium peut être remplacé par un autre ion bivalent, mais également par des ions monovalents (Na^+ , K^+) ou trivalents (terres rares) ou encore par des lacunes. Les groupements XO_4^{3-} peuvent également être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} [77]) ; toutefois, aucune apatite possédant des sites XO_4 lacunaires n'a été décrite à notre connaissance dans la littérature. Le second site anionique Y^- peut aussi être occupé par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , O_2^{2-} , S^{2-} ...) et/ou par des lacunes.

Les apatites peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie considérables. Les lacunes cationiques peuvent concerner deux sites sur dix et les sites anioniques monovalents (Y) peuvent être totalement vacants. Ces deux types de lacunes peuvent exister dans le même composé, par exemple dans les apatites carbonatées de formule chimique: $Ca_8(PO_4)_4(CO_3)_2$.

Dans ce qui suit, nous présentons les principales compositions d'apatites.

II.2.1. Les britholites pour le confinement des actinides

Les britholites sont des phosphosilicates contenant des terres rares (TR) et répondant à la formule générale $\text{Ca}_{10-y}(\text{TR})_y(\text{SiO}_4)_y(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{F},\text{OH})_2$ (avec $1 \leq y \leq 6$ et $\text{TR}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$ et Gd [78]) qui ont été envisagés pour le confinement spécifique des actinides mineurs. Il existe des analogues naturels de ces apatites contenant d'importantes quantités d'uranium et de thorium [79]. Des britholites ont également été trouvées sur le site du réacteur naturel d'Oklo au Gabon et ont été capables de retenir ^{235}U , produit par la décroissance radioactive de ^{239}Pu incorporé lors de la cristallisation, de même qu'une grande variété de produits de fission au sein de leur structure pendant les temps géologiques [80]. De plus, alors que les apatites d'Oklo ont été soumises à l'irradiation α pendant plus de 2 milliards d'années, la plupart présentent encore aujourd'hui un état hautement cristallin. Ceci constitue la démonstration la plus convaincante de la stabilité de cette structure et de sa durabilité sous irradiation en environnement géologique. Par ailleurs, des études sur des apatites fluoro-phospho-calciques ont montré que les défauts induits par l'irradiation peuvent être recuits à température relativement basse ($\approx 65^\circ\text{C}$). Cette grande souplesse de structure associée au bon comportement à long terme a valu aux apatites phosphatées et britholites d'être largement étudiées sous forme de céramiques dans le cadre du confinement spécifique des actinides ou de l'iode (cf chapitre 1 §II.2.2.) [81,82,83].

II.2.2. Les apatites silicatées contenant des terres rares

Bien que le terme d'apatite fasse normalement référence aux composés minéraux naturels phosphatés [84], nous utiliserons dans la suite, par abus de langage, le terme apatite pour décrire tout composé de structure apatite. Il existe différentes compositions d'apatites silicatées contenant des terres rares dont certaines sont susceptibles de cristalliser dans nos verres:

$-(\text{TR})_{9,33}\square_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$: Dans ces composés, les sites 4f et 6h ne sont occupés que par des terres rares trivalentes (ions TR^{3+}). Cependant, afin de maintenir l'électroneutralité de la structure, des lacunes cationiques sont distribuées statistiquement sur les sites 4f [85] (figure 23a). Ces composés ont pu être synthétisés sous forme de céramiques avec toutes les terres rares [85]. D'après le diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (figure 25) [86], l'apatite $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est un composé défini présentant une fusion congruente à relativement haute température (entre 1850 et 1950°C). Notons que la température de fusion diminue légèrement avec l'augmentation du numéro atomique de la terre rare.

Ces composés ont été étudiés en tant qu'oxydes conducteurs ioniques sous forme céramique [87] ou sous forme de monocristaux obtenus par la méthode de croissance par fusion de zone [88,89,90]. Kolitsch et al. se sont intéressés de façon plus fondamentale aux composés comportant La ou Pr [91]. Les composés comportant du néodyme ont également fait l'objet d'un certain nombre de travaux [86,92]. Très récemment, des composés $\text{TR}_{9,33+x/3}\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_{26}$ (avec $\text{TR}=\text{La}, \text{Nd}$ ou Sm) dans lesquels des ions Al^{3+} sont substitués à des ions Si^{4+} ont également été

étudiés en tant que matériaux conducteurs ioniques [93]. Cela montre qu'il est également possible d'insérer dans la structure apatite des unités $[\text{AlO}_4]^{5-}$ avec seulement des NBO (synthèse de céramiques) mais pas à notre connaissance dans les apatites naturelles.

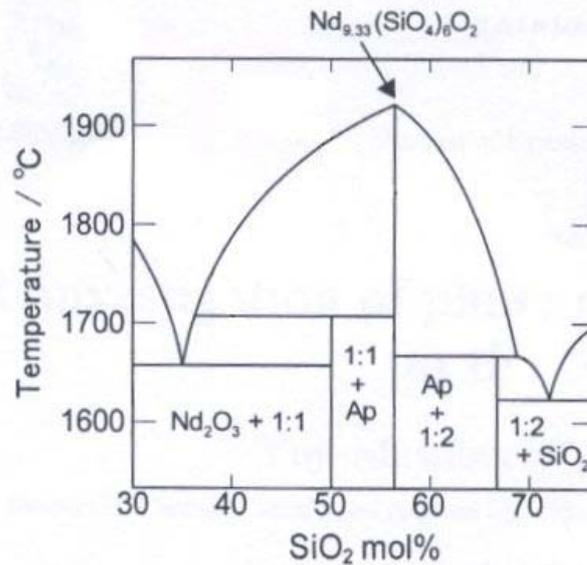


Figure 25: Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [86]

$-\text{M}(\text{TR})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$: Ces apatites sont dites à cation mixte puisqu'elles contiennent à la fois un alcalin M^+ et une terre rare trivalente TR^{3+} . Cette composition respecte l'électroneutralité et la structure ne comporte donc pas de lacune. Dans la littérature, on trouve les composés $\text{Li}(\text{TR})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{Na}(\text{TR})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ associés avec l'ensemble des ions lanthanides [85] (il semble aussi que l'yttrium, terre rare ne faisant pas partie de la série des lanthanides, puisse s'insérer dans cette structure puisque le composé $\text{Na}(\text{Y})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ existe [94]). Il a également été fait mention du composé $\text{K}(\text{Pr})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [95], étudié pour ses propriétés de conducteur ionique, dans lequel les ions K^+ s'inséreraient uniquement dans les sites 4f. En ce qui concerne le potassium, il existe également l'apatite $\text{K}(\text{Nd})_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [96]. A notre connaissance, dans la littérature, il n'existe aucune référence à de telles apatites contenant soit du rubidium soit du césium.

$-\text{M}'_2(\text{TR})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$: Il s'agit également d'apatites à cation mixte contenant un alcalinoterreux M'^{2+} et une terre rare trivalente TR^{3+} . **Ces composés ont pu être obtenus sous forme céramique pour tous les ions alcalinoterreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) ainsi que pour l'ensemble des ions lanthanides** [85,89,92,97]. Précisons qu'au sein de ce type de composé, il est possible de remplacer la terre rare par des actinides. Le composé contenant du plutonium trivalent $\text{Ca}_2\text{Pu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a ainsi pu être obtenu sous forme de céramique par frittage sous atmosphère réductrice [98]. Par contre l'incorporation de plutonium tétravalent dans des conditions neutres ou oxydantes est limitée à 0,6 par unité formulaire. De même les limites de solubilité de l'uranium et du hafnium dans l'apatite $\text{Ca}_2\text{Gd}_{8-x}(\text{U}/\text{Hf})_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ont été déterminées à $x=0,3$ et $0,2$ respectivement.

Non stoechiométrie au sein de l'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Les travaux de Fahey et al. [99] montrent que **les apatites de composition nominale $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ peuvent présenter un écart à la stoechiométrie caractérisé par un excès d'ions Ca^{2+} par rapport aux ions Nd^{3+}** , exprimé par le paramètre x au sein de la formule chimique suivante : $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$. Le déficit de charges positives dû au remplacement de certains ions Nd^{3+} par des ions Ca^{2+} est alors compensé par l'existence de lacunes anioniques sur les sites des atomes d'oxygène libres en position 2a (figure 23). Ces auteurs estiment la limite de solubilité du calcium dans cette structure à $x \approx 0$ et $x \approx 0,2$ pour des céramiques élaborées respectivement à 1600°C et 1250°C . Ils précisent également que pour des céramiques préparées à 1250°C , la majorité des ions Ca^{2+} occupent les sites 4f (89% pour l'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et 73% pour l'apatite $\text{Ca}_{2,2}\text{Nd}_{7,8}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,9}$). Ainsi le plus grand désordre existant au sein de l'apatite non stoechiométrique se traduit par une concentration plus importante de calcium dans les sites 6h et donc une diminution du nombre d'ions Nd^{3+} à proximité des sites 2a partiellement vacants (5%). A plus haute température (1600°C), la chute de solubilité du calcium est interprétée par une distribution plus aléatoire des cations Ca^{2+} et Nd^{3+} entre les sites 4f et 6h.

III. Bilan des travaux antérieurs menés sur l'étude structurale et la cristallisation du verre A

La composition du verre étudié dans ce manuscrit a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'investigations visant à éclaircir sa structure [1] et à étudier l'évolution de son comportement en cristallisation lors de divers changements de composition [2,3]. Ces études ont constitué le travail de thèse de I. Bardez [4] dont nous allons à présent résumer les principaux résultats dans le but de rappeler au lecteur les connaissances acquises jusqu'alors sur le verre A avant de présenter les résultats de nos nouvelles études (chapitre 4 à 6).

La structure du verre A ainsi que son comportement en cristallisation avait été étudiée au travers de différentes variations de compositions en préparant différentes séries de verres. Voici les séries de verres étudiées au cours de la thèse de I. Bardez:

- une série de verres à pourcentage variable en néodyme (de 0 à 30% molaire) pour étudier l'évolution de l'environnement de la terre rare en fonction de sa concentration et l'impact à la fois sur la structure du réseau vitreux et le comportement du verre en cristallisation
- une série de verres à caractère peralcalin ou peralumineux variable (rapport $R = [(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3)]$ 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 autre série avec un rapport (Si/B) variable pour comprendre l'influence des éléments formateurs de réseau (Si, B, Al) sur l'environnement de la terre rare.

Ces travaux avaient permis de mettre en évidence que la terre rare jouait le rôle de modificateur de réseau au sein du verre A (création d'atomes d'oxygène non pontants). La terre rare parvient à satisfaire aisément son environnement dans des zones silicatées dépolymérisées riches en ions modificateurs alcalins ou alcalino-terreux, en s'entourant d'une proportion significative d'oxygène non pontants. Il a été montré que le modèle structural proposé par Li et al. [100] pour un système verrier proche de celui du verre A mais sans ions alcalino-terreux ne s'appliquait pas à notre situation. Il a notamment été prouvé qu'il n'y avait pas d'incorporation préférentielle de la terre rare dans des zones de type métaborate de terre rare au sein du verre. Ainsi, l'environnement local de la terre rare semble essentiellement constitué d'atomes de silicium, de calcium, de sodium, même si la présence d'une faible proportion de bore à proximité de la terre rare n'est pas totalement exclue. Une augmentation de la teneur en terre rare dans le verre engendre une dépolymérisation du réseau vitreux (cohérente avec le rôle modificateur de la terre rare) et une augmentation du rapport d'unités BO_3/BO_4 (figure 26), interprétée comme étant due à une compétition entre les ions Nd^{3+} et les entités $[\text{BO}_4]^-$ (pour assurer leur compensation de charge) vis à vis des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} . Par ailleurs, 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 dans augmente au sein du verre, le néodyme devient de plus en plus contraint et sa tendance à se séparer du mélange pour cristalliser sous forme d'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ augmente. Précisons qu'aucune clusterisation de type TR-O-TR n'a été mise en évidence par EXAFS à moins de 4\AA au sein des verres de cette série, même fortement chargés en terres rares (30% massique de Nd_2O_3).

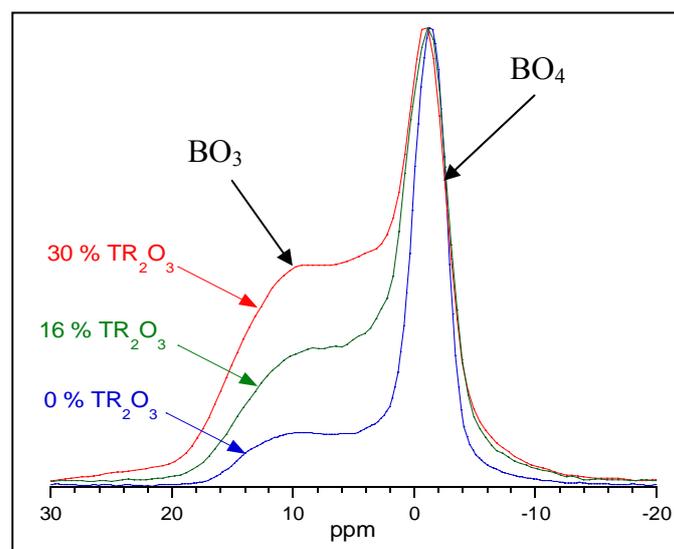


Figure 26: Spectres RMN MAS ^{11}B de verres à pourcentage variable en terres rares (0, 16 et 30% massique) [4]. Les spectres ont été ramenés à une même intensité relative d'unités BO_4 .

La variation du caractère peralcalin ou peralumineux du verre engendre de fortes modifications au sein du réseau vitreux et au niveau de l'environnement de la terre rare, dues à la variation du nombre d'oxygène non pontants disponibles dans la matrice.

- Dans les verres peralcalins, ce qui est par exemple le cas du verre A, les ions Al^{3+} sont présents uniquement en coordinence 4 sous forme d'entités $[AlO_4]^-$ compensées par les ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} . Une diminution du caractère peralcalin provoque une chute de la proportion des unités tétraédriques $[BO_4]^-$ accompagnée d'une repolymérisation du réseau vitreux. En diminuant la teneur en ions modificateurs et en augmentant celle de l'alumine, la quantité d'ions Na^+ et Ca^{2+} disponible pour former des tétraèdres BO_4 et des atomes d'oxygène non pontants au sein des tétraèdres SiO_4 diminue. Plus la quantité d'alumine introduite dans la composition du verre est importante, plus l'environnement du néodyme devient polymérisé et contraint. Sa tendance à se séparer du mélange en cristallisant sous forme d'apatite est alors plus marquée.

- Pour les verres peralumineux, les ions Al^{3+} se trouvent en proportion excédentaire par rapport aux ions Na^+ et Ca^{2+} , mais sont toujours présents sous forme d'entités $[AlO_4]^-$. En fait, les ions néodyme participent en partie à la compensation de charge de ces entités. L'aluminium joue alors le rôle d'agent diluant des terres rares au sein du réseau silicaté relativement polymérisé, réduisant de ce fait la tendance du néodyme à se séparer du réseau vitreux sous forme d'apatite.

La variation de la quantité de bore au sein du verre A n'a pas de grande influence sur la structure du verre : le rapport BO_3/BO_4 reste constant de même que la coordinence des ions Al^{3+} (toujours présents sous forme d'entités $[AlO_4]^-$). Il n'a été observé qu'une repolymérisation du réseau vitreux à mesure que le bore augmente, interprétée comme étant due à la délocalisation des ions sodium et/ou calcium, initialement situés autour du silicium et de la terre rare, vers les atomes de bore pour assurer la compensation de charge des unités $[BO_4]^-$, et conduisant par là même à une réduction du nombre d'oxygène non pontants par tétraèdre SiO_4 . De plus fortes évolutions ont été observées au niveau de l'environnement local de la terre rare avec la variation du rapport (Si/B) : diminution de la covalence de la liaison Nd-O associée à une augmentation de la distance Nd-O. Ceci avait été interprété comme étant dû à la diminution de la proportion d'oxygène non pontants dans l'environnement du néodyme. Cependant la localisation précise des atomes de bore dans ces verres, n'a pas pu être clairement identifiée.

En ce qui concerne le comportement en cristallisation, il a été montré que la phase cristalline principale obtenue lors de la dévitrification de ces verres est l'apatite silicatée de formule $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$. En particulier, aucune incorporation de sodium n'a pu être mesurée dans ces cristaux, excepté pour le verre dans lequel tout le calcium a été remplacé par du sodium. Cependant, dans ce cas, le taux de cristallisation du verre chute considérablement.

D'autres études avaient été menées sur l'impact de l'incorporation individuelle des quatre terres rares La, Ce, Pr et Nd, qui sont les lanthanides les plus abondants parmi les produits de fission (cf tableau 2 du chapitre 1), sur le comportement en cristallisation du verre A. Il en ressort que les trois terres rares La, Pr et Nd conduisent à des comportements similaires en cristallisation

suite à un traitement thermique consistant en une étape de nucléation de 2h à $T_g+20^\circ\text{C}$ suivie d'une étape de croissance de 30h à 870°C , alors que le cérium se comporte différemment (faible solubilité) en raison de la coexistence des deux degrés d'oxydation +III et +IV dans le verre (Ce(IV) est en effet très peu soluble [101]).

IV. Conclusion du chapitre 2

Cette étude bibliographique met en évidence le rôle crucial des ions alcalins et alcalino-terreux au sein des verres en soulignant les effets sur la structure du réseau vitreux (variation de spéciation du silicium, du bore, de l'aluminium) et par conséquent sur les propriétés physiques des verres. Ces ions peuvent avoir des rôles très variés. Selon le type de verre, ils peuvent avoir une rôle purement modificateur de réseau, c'est à dire créer des atomes d'oxygène non pontants en coupant des liaisons Si-O ou compenser des entités chargées négativement telles que les unités $[\text{AlO}_4]^-$, $[\text{BO}_4]^-$ et $[\text{ZrO}_6]^{2-}$. Cette étude montre également qu'au sein d'une même famille chimique (alcalins ou alcalino-terreux) tous les ions n'ont pas les mêmes effets structuraux (effet de la force de champ sur le déplacement de l'équilibre $2\text{Q}^n \leftrightarrow \text{Q}^{n-1} + \text{Q}^{n+1}$, sur la spéciation du bore, sur la tendance à la séparation de phase ou encore sur le volume molaire). En présence de plusieurs cations modificateurs, des phénomènes de compétition pour la compensation de charge vont apparaître.

Les études antérieures menées par I. Bardez, portant sur le verre A et essentiellement centrées sur le réseau aluminoborosilicaté et le rôle des terres rares, ont permis d'obtenir une première approche de la structure du réseau vitreux. Nous nous proposons à présent de poursuivre cette étude structurale en s'intéressant plus particulièrement au rôle des ions modificateurs au sein du verre A (rôle des ions Na^+ et Ca^{2+} présents dans le verre A mais également étude de l'effet de l'incorporation d'autres ions alcalins ou alcalino-terreux présents dans le verre complet). Nous examinerons également l'effet de la substitution du néodyme du verre A (qui joue également un rôle de modificateur de réseau au sein de cette composition de verre) par d'autres ions terres rares.

Cette étude bibliographique décrit également la structure de la phase apatite qui apparaît comme la phase prédominante qui se forme au sein du verre A suite à un traitement thermique. D'après les études antérieures portant sur la dévitrification du verre A, il apparaît que contrairement aux ions Ca^{2+} , les ions Na^+ s'incorporent difficilement dans cette phase, de structure pourtant très souple. Au cours de travail de thèse, nous essaierons donc de comprendre quel est l'impact de la composition du verre parent sur la composition de la phase apatite et sa facilité à se former.

Références bibliographiques :

- ¹ I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J.L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, *Phys. Chem. Glasses*, **46** (4) (2005) 320-329.
- ² D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, J.L. Dussossoy, *J. Nucl. Mater.* **354** (2006) 143-162.
- ³ I. Bardez, D. Caurant, J.L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet, *Nucl. Sci. Eng.*, **153** (2006) 272-284.
- ⁴ I. Bardez, Thèse de doctorat 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 (2004)
- ⁵ J. Zarzycki, «*Les verres et l'état vitreux*», Ed. Masson, Paris (1982) 14.
- ⁶ H. Scholze, «*Le verre. Nature, structure et propriétés.*», Institut du verre, Paris (1980).
- ⁷ N.J. Kreidl, dans *Glass Science and Technology*, Ed. D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl, **vol.1** (1983) 108.
- ⁸ A.R. West, «*Solid State Chemistry and its Application*», Ed. John Wiley and Sons (1987) 621.
- ⁹ J. Barton, C. Guillemet, «*Le verre. Science et Technologie*», Ed. EDP Sciences (2005).
- ¹⁰ <http://www.ptc.tugraz.at/specmag/struct/sintro.htm>
- ¹¹ W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932) 3841-3851.
- ¹² B.E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **24** (1941) 256.
- ¹³ G.N. Greaves, dans *Glass Science and Technology*, Ed. D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl, **4A** (1990) 1.
- ¹⁴ M.E. Milberg, C.R. Peters, *Phys. Chem. Glasses*, **10** (1969) 46
- ¹⁵ I. Yasui, H. Hasegawa, M. Imoaka, *Phys. Chem. Glasses*, **24** (1983) 65
- ¹⁶ C. Huang, A.N. Cormack, *J. Phys. Chem.*, **93** (11) (1990) 8180-8186
- ¹⁷ C. Huang, A.N. Cormack, *J. Phys. Chem.*, **95** (5) (1991) 3634-3642
- ¹⁸ G.N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids*, **71** (1985) 203-217.
- ¹⁹ W. Vogel, «*Chemistry of glasses*», Ed. N. Kreidl, ACerS, Columbus (1985) 38
- ²⁰ H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991) 53-64.
- ²¹ J. B. Murdoch, J.F. Stebbins, I.S.E. Carmichael, *Am. Mineral.*, **70** (1985) 332-343
- ²² T. Yano, S. Shibata, T. Maehara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006) 89-95
- ²³ T. Maehara, S. Shibata, T. Yano, H. Maekawa, proceeding congrès ICG 2007 (Strasbourg)
- ²⁴ R.N. Mead, G. Mountjoy, *Phys. Chem. Glasses*, **46** (4) (2005) 311-314
- ²⁵ S. Creux, B. Bouchet-Fabre, P.H. Gaskell, *J. Non-Cryst Solids*, **192&193** (1995) 360-363.
- ²⁶ K. Shimoda, Y. Tobu, M. Hatakeyama, T. Nemoto, K. Saito, *Am. Mineral.*, **92** (2007) 695-698
- ²⁷ J. Schneider, V.R. Mastelaro, E.D. Zanotto, B.A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, A.C. Wright, H. Panepucci, *J. Non-Cryst. Solids*, **325** (2003) 164-178
- ²⁸ O.V. Mazurin, G.P. Roskova, E.A. Porai-Koshits, dans «*Phase separation in glasses*», Ed. O.V. Mazurin et E.A. Porai-Koshits (1984)
- ²⁹ F. Angeli, D. Boscarino, S. Gin, G. Della Mae, B. Boizot, J.C. Petit, *Phys. Chem. Glasses*, **42** (4-5) (2001) 279-286
- ³⁰ F. Angeli, Thèse de doctorat de l'Université Paris VII, Structure et réactivité aqueuse des verres silicatés. Apport de la résonance magnétique nucléaire haute-résolution (2000)

- ³¹ D.G. Burnett, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **11** (5) (1970) 125-135
- ³² J. Sakowski, G. Herms, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** (2001) 304-311
- ³³ C. Joo, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger, *J. Non-Cryst. Solids*, **261** (2000) 282-286.
- ³⁴ C. Joo, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger, *J. Non-Cryst. Solids*, **271** (2000) 265-266.
- ³⁵ P. Umari, A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 137401
- ³⁶ M. Teter, dans *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts*, Eds. A. C. Wright, S. A. Feller and A. C. Hannon, Alden Press, Oxford (1997) 407
- ³⁷ J. Swenson, L. Börjesson, dans *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts*, Eds. A. C. Wright, S. A. Feller and A. C. Hannon, Alden Press, Oxford (1997) 425.
- ³⁸ J. Swenson, L. Börjesson, *Phys. Rev. B*, **55** (1996) 11138-11143
- ³⁹ L.-L. Lee, D-S. Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13** (8) (1994) 615.
- ⁴⁰ J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1969) 269.
- ⁴¹ P.J. Bray, dans *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts*, Ed. A.C. Wright, S.A. Feller, A.C. Hannon, Alden Press, Oxford (1997) 1-20.
- ⁴² J. E. Shelby, dans «*Intoduction to Glass Science and Technology*», Ed. RSC Paperbacks, Royal Society of Chemistry (1997) 91.
- ⁴³ Y.H. Yun, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **27** (1978) 363.
- ⁴⁴ S.Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids*, **45** (1981) 29.
- ⁴⁵ W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z.Xiao, *J. Non-Cryst. Solids*, **58** (1983) 1.
- ⁴⁶ B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Phys. Chem. Glasses*, **31** (1) (1990) 30
- ⁴⁷ S. Wang, J.F. Stebbins, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 1519.
- ⁴⁸ L-S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, **315** (2003) 239.
- ⁴⁹ P.F. McMillan, A. Grzechnik, H. Chotalla, *J. Non-Cryst Solids*, **226** (1998) 239.
- ⁵⁰ C.I. Merzbacher, B.L. Sheriff, J.S. Hartman, W.B. White, *J. Non-Cryst Solids*, **124** (1990) 194.
- ⁵¹ S-L. Lin, C-S. Hwang, *J. Non-Cryst Solids*, **202** (1996) 61.
- ⁵² T. Schaller, J.F. Stebbins, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 10690.
- ⁵³ 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) 43-53
- ⁵⁴ B.N. Roy, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (9) (1984) 606-610
- ⁵⁵ W-F. Du, K. Kuraoka, T. Akai, T. Yazawa, *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) 4865-4871
- ⁵⁶ H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, *J. Non-Cryst Solids*, **331** (2003) 128
- ⁵⁷ H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, *J. Non-Cryst Solids*, **270** (2000) 48
- ⁵⁸ F. Angeli, M. Gaillard, T. Charpentier, P. Jollivet, *J. Non-Cryst. Solids*, soumis
- ⁵⁹ L.-S. Du, J.F. Stebbins, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **27** (2005) 37-49
- ⁶⁰ L.-S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 3508-3520
- ⁶¹ J-M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, G. Calas, *J. Non-Cryst Solids*, **293-295** (2001) 290-296
- ⁶² L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **283** (2001) 237.
- ⁶³ L. Li, H. Li, M. Qian, D. M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* **281** (2001) 189.
- ⁶⁴ L. Li, D.M. Strachan, H. Li, L.L. Davis, M. Qian, *Ceram. Trans.*, **107** (2000) 131
- ⁶⁵ R.A. Condrate, dans *Rare elements in glasses*, Ed. J.E. Shelby (1994) 209-232.
- ⁶⁶ L. Galois, G. Calas, A. Ramos, M. Le Grand, T. Allard, G. Morin, C. Fillet, F. Pacaud, dans «*Actes des journées sur le verre. Recherche scientifique pour un confinement de haute*

- performance », université d'été CEA Valrhô (1997) 59-64
- ⁶⁷ G. Calas, L. Cormier, L. Galois, A. Ramos, S. Rossano, dans « *Actes des journées sur le verre. Recherche scientifique pour un confinement de haute performance* », université d'été CEA Valrhô (1997) 51-58
- ⁶⁸ E. Pellegrin, Thèse de doctorat de l'Université Paris VII, Etude comparée de la structure locale des produits d'altération du verre SON68 et de gels naturels
- ⁶⁹ L. Galois, E. Pélegrin, M-A. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, D. Ghaleb, C. Fillet, F. Pacaud, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (8) (1999) 2219-2224
- ⁷⁰ G.E. Brown Jr., F. Farges, G Calas, *Rev. Mineral.*, **32** (1995) 317-410
- ⁷¹ G. Calas, L. Cormier, L. Galois, P. Jollivet, *C.R. Chimie* **5** (2002) 831-843
- ⁷² L. Galois, L. Cormier, S. Rossano, A. Ramos, G. Calas, P. Gaskell, M. Le Grand, *Mineral. Mag.*, **64** (3) (2000) 207-222
- ⁷³ P. Loiseau, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue (2001)
- ⁷⁴ O. Zarembowitch-Deruelle, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Etude in situ de la couche d'altération de verres (1997)
- ⁷⁵ C. Rey, *L'actualité chimique*, (décembre 1995) 41-45.
- ⁷⁶ R.W.G. Wyckoff, dans « *Crystal Structure* », vol. 3 (1965) 228-245.
- ⁷⁷ M. Emirdag-Eanes, W.T. Pennington, J.W. Kolis, *J. Alloys Compd.*, **366** (2004) 76-80.
- ⁷⁸ C. Meis, J.D. Gale, L. Boyer, J. Carpena, D. Gosset, *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 5380-5387.
- ⁷⁹ T.S. Livshits, *Geology of Ore Deposits*, vol. 48, N°5 (2006) 357-368.
- ⁸⁰ W.J. Weber et al., *J. Mater. Res.*, **13** (6) (1998) 1448.
- ⁸¹ C. Fillet, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, F. Audubert, C. Guy, M. Bertolus, J-E. Lartigue, dans clefs CEA n°46 (printemps 2002) 64.
- ⁸² J. Carpena et J-L. Lacout, *L'actualité chimique: Sciences chimiques et déchets radioactifs*, n°285-286 (avril-mai 2005) 66.
- ⁸³ O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 802 (2004) DD3.8.1.
- ⁸⁴ E. Asselborn, P-J. Chiappero, J. Galvier, H. Chaumeton, dans « *Les minéraux* », Ed. Artémis (1999) 165
- ⁸⁵ J. Felsche, *J. Solid State Chem.*, **5** (1972) 266-275.
- ⁸⁶ Y. Masubuchi, M. Higuchi, K. Kodaira, *J. Cryst. Growth*, **247** (2003) 207-212.
- ⁸⁷ S. Lambert, A. Vincent, E. Bruneton, S. Beaudet-Savignat, F. Guillet, B. Minot, F. Bouree, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 2602-2608.
- ⁸⁸ M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira, *Solid State Ionics*, **174** (2004) 73-80.
- ⁸⁹ Y. Masubuchi, M. Higuchi, H. Katase, T. Takeda, S. Kikkawa, K. Kodaira, S. Nakayama, *Solid State Ionics*, **166** (2004) 213-217.
- ⁹⁰ S. Nakayama et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** (1999) 507-510
- ⁹¹ U. Kolitsch, H.J. Seifert, F. Aldinger, *J. Solid State Chem.*, **120** (1995) 38-42.
- ⁹² Y. Masubuchi, M. Higuchi, T. Takeda, S. Kikkawa, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 263-268.
- ⁹³ T. Takeda, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, *Sens. Actuators, B*, **115** (2006) 455-459.
- ⁹⁴ R.P. Gunawardane, R.A. Howie, F.P. Glasser, *Acta Crystallogr.*, B **38** (1982) 1564.

- ⁹⁵ F. Werner, F. Kubel, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 3660-3665.
- ⁹⁶ D.Y. Pushcharovskii, G.I. Dorokhova, E.A. Pobedinskaya, N.V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **242** (1978) 835.
- ⁹⁷ T. Kizuki, M. Ohgaki, K. Hashimoto, Y. Toda, S. Udagawa, K. Yamashita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109** (2) (2001) 162-167
- ⁹⁸ E.R. Vance, C.J. Ball, B.D. Begg, M.L. Carter, A.R. Day, G.J. Thorogood, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (7) (2003) 1223-1225
- ⁹⁹ J.A. Fahey, W.J. Weber, F.J. Rotella, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985) 145-158.
- ¹⁰⁰ H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids*, **292** (2001)167
- ¹⁰¹ J-N. Cachia, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate - Application aux actinides dans les verres nucléaires (2005)

Chapitre 3. Synthèses et méthodes expérimentales

I. STRATÉGIE.....	63
I.1. Objectifs	63
I.2. Les différentes séries de verres	64
II. SYNTHÈSES DES VERRES ET DES CÉRAMIQUES.....	65
II.1. Les verres	65
II.1.1. Compositions des verres.....	65
II.1.2. Méthode d'élaboration des verres	67
II.2. Les verres étalons	70
II.3. Les céramiques apatites.....	70
III. TECHNIQUES D'ANALYSES EMPLOYÉES	71
III.1. Caractérisation macroscopique des verres	71
III.1.1. Densité	71
III.1.2. Analyse thermique différentielle.....	72
III.2. Techniques spectroscopiques.....	72
III.2.1. Absorption optique.....	72
III.2.2. EXAFS	76
III.2.3. RMN	76
III.2.4. Raman	79
IV. LES TRAITEMENTS THERMIQUES	81
IV.1. Refroidissement lent	81
IV.2. Nucléation et croissance	82
IV.3. Techniques employées pour caractériser les échantillons partiellement cristallisés	83
IV.3.1. Diffraction des rayons X.....	83
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	83
IV.3.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	83
IV.3.4. Microsonde électronique	84

Chapitre 3. Synthèses et méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter la stratégie adoptée pour mener à bien cette étude sur le verre de confinement A. Nous expliquerons le choix d'effectuer des variations de composition au sein de plusieurs séries de verres. Les principales synthèses concernant ces séries de verres mais aussi les verres étalons et les céramiques seront détaillées. Nous poursuivrons l'aspect expérimental en développant les techniques d'investigation utilisées pour caractériser et étudier la structure des verres. Nous exposerons enfin les traitements thermiques effectués pour étudier la tendance à la cristallisation des verres.

I. Stratégie

I.1. Objectifs

Comme nous l'avons déjà abordé dans l'introduction de ce mémoire, l'objectif de ce travail de thèse est de poursuivre l'étude du verre A initiée par I. Bardez [1] autour de deux axes principaux :

➤ Tout d'abord, nous poursuivrons l'**étude structurale** de ce verre de référence dans le but de mieux comprendre la structure du réseau vitreux (agencement des éléments formateurs de réseau, distribution des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} au sein du réseau vitreux) et le rôle de chaque éléments constitutifs du verre (compréhension des effets de compensation préférentielle des entités nécessitant une compensation de charge telles que AlO_4^- , BO_4^- , ZrO_6^{2-} vis à vis des ions Na^+ et Ca^{2+}). Pour cela, nous utiliserons la spectroscopie RMN appliquée aux noyaux ^{29}Si , ^{27}Al , ^{11}B et ^{23}Na ainsi que la spectroscopie Raman. L'étude structurale portera également sur l'environnement local de la terre rare (localisation au sein du réseau vitreux, coordinence, distance Nd-O). Les techniques de spectroscopie EXAFS (au seuil L_{III} de Nd) et d'absorption optique (à 10K) de l'ion Nd^{3+} permettront de sonder le voisinage du néodyme et d'analyser la structure de son polyèdre de coordination. Les détails de ces différentes techniques spectroscopiques seront développés au paragraphe III.

➤ Le second aspect de cette étude concerne l'analyse de son **comportement en cristallisation**. Pour les raisons indiquées au chapitre I §II.3., l'apparition de phases cristallines dans une matrice vitreuse de confinement est à éviter. Bien que le verre A ait déjà été sélectionné pour sa faible tendance à la dévitrification à l'issue d'un processus de minimisation de l'importance de la cristallisation, il peut s'avérer utile de s'intéresser plus fondamentalement au lien entre la composition du verre et sa propension à la cristallisation. Deux traitements thermiques ont donc été

effectués pour étudier cet aspect. Ils permettent d'analyser l'impact des différentes variations de composition opérées au sein de chaque série de verres (teneur variable, changement de nature chimique) sur l'importance de la cristallisation et la nature des phases obtenues.

I.2. Les différentes séries de verres

La stratégie adoptée pour étudier le verre A repose sur la réalisation de modifications de compositions. En analysant l'impact au niveau structural de différents changements de compositions du verre, il est possible de remonter au rôle des différents éléments constitutifs du verre. Deux types de modifications de composition ont ainsi été opérés au cours de ce travail : changement de la nature chimique d'un élément et modification des concentrations relatives de deux éléments chimiques contenus dans le verre.

Quatre séries de verres ont été élaborées :

- Série « **CaNaNdx** » : Cette série est obtenue en substituant progressivement et à charge constante les ions sodium par les ions calcium. Nous avons ainsi fait varier le rapport molaire $R = \frac{[CaO]}{([Na_2O] + [CaO])}$ de 0 à 1 ce qui nous a permis d'étudier spécifiquement les phénomènes de compensation de charge préférentiels des unités BO_4^- et AlO_4^- vis à vis des ions Na^+ et Ca^{2+} . Cette série de verres permet aussi de mieux comprendre la distribution de ces deux ions modificateurs au sein du réseau vitreux et également leur répartition dans l'environnement local de la terre rare.
- Série « **alcNd** » : Cette série de verre est obtenue en substituant totalement les ions alcalins Na^+ du verre A par d'autres ions alcalins (**Li⁺**, **K⁺**, **Rb⁺**, **Cs⁺**). Comme la composition complète du verre nucléaire contient du lithium (introduit par le biais de la fritte de verre en tant qu'agent fluidifiant), du césium et du rubidium (tableau 2 du chapitre 1), l'étude de l'impact de la présence d'autres ions alcalins que le sodium sur la structure du verre A et son comportement en cristallisation se révèle donc nécessaire. D'un point de vue plus fondamental, cette étude permet aussi d'analyser l'impact de la variation de la force de champ des ions alcalins sur la structure du verre, notamment l'effet sur la spéciation des entités pouvant nécessiter une compensation de charge telles le bore et l'aluminium.
- Série « **alcterNd** » : Cette série de verre est obtenue en substituant totalement l'ion Ca^{2+} du verre A par d'autres ions alcalino-terreux (**Mg²⁺**, **Sr²⁺**, **Ba²⁺**). Outre le calcium, le verre complet contient également de faibles quantités de strontium et de baryum (tableau 2 du chapitre 1). Pour les mêmes raisons que précédemment, cette série de verre présente donc un intérêt à la fois appliqué et fondamental.
- Série « **TR** » : substitution totale de la terre rare Nd du verre A par une autre terre rare (**La**, **Pr**,

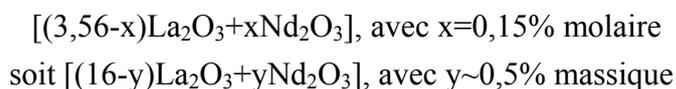
Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb, Lu). L'objectif principal de cette série est d'étudier plus précisément l'impact de la nature de la terre rare sur la structure du verre et son comportement en cristallisation. En effet, le verre A contient uniquement du néodyme en tant que terre rare (voir tableau 5 du chapitre 1), choisi car c'est la terre rare la plus abondante parmi les PF (tableau 2 du chapitre 1) et également pour ses caractéristiques spectroscopiques intéressantes. Comme quasiment l'ensemble du spectre des lanthanides est présent dans les solutions de PF (avec majoritairement La, Ce, Pr, Nd), il convient de s'intéresser à l'impact potentiel d'autres terres rares sur les propriétés du verre.

II. Synthèses des verres et des céramiques

II.1. Les verres

II.1.1. Compositions des verres

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, afin d'étudier la structure du verre A, nous avons préparé quatre séries de verres. Dans ces verres, en plus des raisons invoquées au chapitre 1 §IV.3., le néodyme a été choisi pour ses propriétés spectroscopiques permettant de sonder l'environnement de la terre rare incorporée dans le verre. Cependant, comme l'ion Nd^{3+} est paramagnétique (configuration électronique $4f^3$), ceci constitue une gêne pour l'acquisition de spectres RMN (fort élargissement des spectres à cause de l'interaction entre le spin des électrons non appariés du néodyme et le spin nucléaire du noyau sondé). Pour surmonter ce problème expérimental, il a été choisi dans le cas des échantillons destinés à l'étude RMN de substituer la majorité du néodyme de la composition par une terre rare diamagnétique trivalente de rayon ionique voisin : le lanthane. Une faible quantité de néodyme (0,15% molaire) est tout de même maintenue dans la composition de ces échantillons de sorte à accélérer la relaxation des spins nucléaires et diminuer les temps d'acquisition particulièrement long pour le silicium. Des séries de verres « parallèles » ont donc été systématiquement élaborées, dans lesquelles la fraction de terre rare est constituée d'un mélange de néodyme et de lanthane dans les proportions suivantes:



Cette substitution du néodyme par le lanthane au sein de nos verres est justifiée par le fait que nous avons montré qu'au niveau structural un changement de la nature de la terre rare n'entraîne que peu de modifications (chapitre 6). Pour étudier la structure du verre par RMN, il est donc possible de substituer Nd par La sans affecter significativement celle-ci. En ce qui concerne le comportement en cristallisation des verres, l'impact de la substitution Nd/La est cependant plus important.

Voici les compositions des différentes séries de verre étudiées :

➤ **Série CaNaNdx :**

Dans cette série de verres, nous avons fait varier le rapport molaire $R=100*[CaO]/([Na_2O]+[CaO])$ de sorte à conserver une charge totale en ions modificateur constante. Ainsi à partir de $R=0$ (verre purement sodique) nous substituons progressivement deux ions Na^+ par un ions Ca^{2+} jusqu'à obtenir un verre purement calcique ($R=100$). Pour tous les autres oxydes, les teneurs sont gardées constantes et égales à celles du verres A. Les compositions molaires des sept verres de cette série sont indiquées dans le tableau 1 :

verre	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃
CaNaNd0	61,81	8,94	3,05	20,74	0	1,90	3,56
CaNaNd15	61,81	8,94	3,05	17,63	3,11	1,90	3,56
CaNaNd30	61,81	8,94	3,05	14,41	6,33	1,90	3,56
CaNaNd50	61,81	8,94	3,05	10,37	10,37	1,90	3,56
CaNaNd70	61,81	8,94	3,05	6,22	14,52	1,90	3,56
CaNaNd85	61,81	8,94	3,05	3,11	17,63	1,90	3,56
CaNaNd100	61,81	8,94	3,05	0	20,74	1,90	3,56

Tableau 1: Compositions théoriques molaires des verres de la série CaNaNdx. Le verre CaNaNd30 correspond au verre de référence A.

➤ **Série alcNd**

Dans cette série, le sodium du verre de référence A est totalement substitué par un autre ion alcalin parmi Li^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Toutes les compositions molaires sont donc égales à celles du verre A (c'est pourquoi nous ne présentons pas de tableau de composition molaire pour cette série de verre). Pour les cinq verres de cette série, la composition molaire générale est donc :



où M^+ représente un ion alcalin.

➤ **Série alcterNd**

Cette série de verres est l'analogie de la série alc pour les ions alcalino-terreux. Le calcium du verre de référence A est totalement substitué par un autre ion alcalino-terreux parmi Mg^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} . Les compositions molaires des quatre verres de cette série sont égales à celles du verre A :



où M'^{2+} représente un ion alcalino-terreux.

➤ **Série TR**

Dans cette série de verres, le néodyme du verre de référence A est substitué quasiment totalement par une autre terre rare trivalente parmi La, Pr, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb, Lu (classement par ordre de rayon ionique décroissant). Les dix verres de cette série présentent donc la même

composition molaire que le verre A : 61,81 SiO₂ – 8,94 B₂O₃ – 3,05Al₂O₃ – 14,41 Na₂O – 6,33 CaO – 1,90 ZrO₂ – 3,56 TR₂O₃. Notons qu'à la différence des autres terres rares de la série étudiée ici, l'yttrium n'est pas un lanthanide mais qu'au titre de terre rare trivalente, il s'insère parfaitement dans cette série.

Pour indication, toutes les teneurs massiques en oxydes sont fournies en annexe 1.

II.1.2. Méthode d'élaboration des verres

Le tableau 2 répertorie toutes les matières premières utilisées pour l'élaboration des verres de cette étude :

matières premières	origine	pureté	température de séchage avant pesé
SiO ₂	PROLABO	≥ 99%	400°C
Al ₂ O ₃	Baikowski Baikalex GE6 AS2	≥ 99,99%	400°C
H ₃ BO ₃	PROLABO RECTAPUR	≥ 99%	aucun séchage
ZrO ₂	Acros Organics	≥ 99%	400°C
Li ₂ CO ₃	PROLABO RECTAPUR	≥ 99%	400°C
Na ₂ CO ₃	PROLABO NORMAPUR	≥ 99,9%	400°C
K ₂ CO ₃	Fluka	≥ 99%	400°C
RbNO ₃	Alfa Aesar	≥ 99,8%	110°C
CsNO ₃	Aldrich	≥ 99,99%	110°C
MgCO ₃	Alfa	≥ 99%	400°C
CaCO ₃	PROLABO NORMAPUR AR	≥ 99,5%	400°C
SrCO ₃	CERAC	≥ 99,5%	400°C
BaCO ₃	PROLABO NORMAPUR	≥ 99%	400°C
La ₂ O ₃	Rhône-Poulenc-Chimie fine	≥ 99,999%	1000°C
Pr ₆ O ₁₁	Rhône-Poulenc	≥ 99,9%	1000°C
Nd ₂ O ₃	Rhône-Poulenc-Chimie fine	≥ 99,999%	1000°C
Sm ₂ O ₃	Pechiney Saint Gobain	≥ 99,9%	1000°C
Eu ₂ O ₃	Pechiney Saint Gobain	≥ 99,9%	1000°C
Gd ₂ O ₃	Rhône-Poulenc-Chimie fine	≥ 99,999%	1000°C
Er ₂ O ₃	Pechiney Saint Gobain	≥ 99,9%	1000°C
Yb ₂ O ₃	Rhône Progil	≥ 99,9%	1000°C
Lu ₂ O ₃	Rhône-Poulenc-Chimie fine	≥ 99,9%	1000°C
Y ₂ O ₃	Rhône-Poulenc-Chimie fine	≥ 99,99%	1000°C

Tableau 2 : Matières premières utilisées pour l'élaboration des verres de cette étude.

Les verres ont été élaborés selon le schéma présenté figure 1 :

-Toutes les matières premières, à l'exception de H_3BO_3 , sont au préalable séchées pendant une nuit à la température indiquée dans le tableau 2 pour éliminer toute trace d'eau éventuelle (certains oxydes de terre rare, en particulier La_2O_3 , sont très hygroscopiques).

-Pour chaque oxyde, les masses nécessaires à la réalisation de 30 g de mélange vitrifiable sont pesées au $1/10^{ème}$ de mg. Les poudres sont mélangées dans un mortier en porcelaine, broyées vigoureusement puis mélangées à nouveau dans un agitateur mécanique (Turbula) pendant environ 20 minutes pour obtenir un mélange homogène. Le mélange vitrifiable est compacté par pastillage sous presse pour réduire son volume puis placé dans un creuset en platine.

-Le mélange vitrifiable est fondu sous air à $1300^{\circ}C$ dans un four électrique Pyrox (montée en température de $1,67^{\circ}C/min$ soit $100^{\circ}C/h$). La fonte est affinée à cette température pendant 3h. La température est portée à $1400^{\circ}C$ (montée de $6^{\circ}C/min$ soit $360^{\circ}C/h$) pendant 15 min pour diminuer la viscosité de la fonte et faciliter la coulée dans de l'eau désionisée (ou directement sur plaque métallique pour les échantillons sensibles à l'eau). La fritte de verre fortement fracturée lors de la trempe dans l'eau est récupérée, séchée, broyée dans un mortier en agate (ou dans un broyeur planétaire avec bol en agate et une rotation de 500tr/min pendant 5 min), puis réintroduite dans le four chaud, dans le même creuset en platine. Cette étape intermédiaire a pour but de s'assurer de l'homogénéité du verre puisque pour des raisons techniques, l'affinage de nos verres s'effectue sans guinandage. La fonte est alors affinée pendant 2h à $1300^{\circ}C$. Après 15 min à $1400^{\circ}C$, le verre est coulé dans un moule en acier permettant d'obtenir des cylindres d'environ 1cm de diamètre et de 1cm de hauteur (figure 2a). Les verres non transparents obtenus par cette méthode sont coulés sur plaque métallique et écrasés par un marteau en laiton pour augmenter la vitesse de trempe. Cette seconde technique permet d'obtenir des disques d'environ 1 mm d'épaisseur (figure 2b).

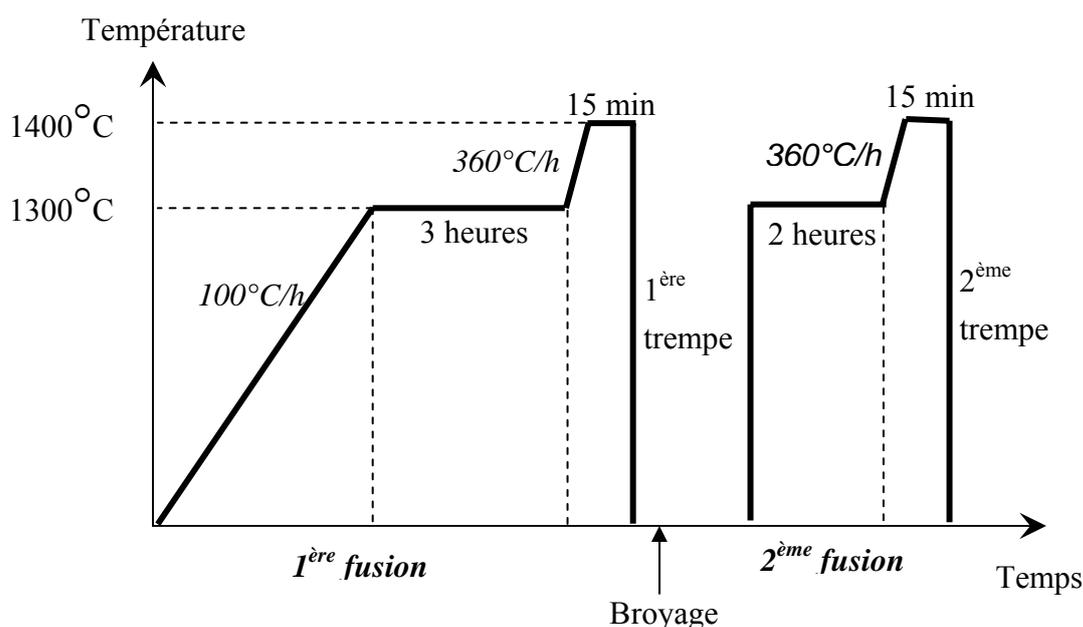


Figure 1 : Profil thermique général utilisé pour l'élaboration des verres.

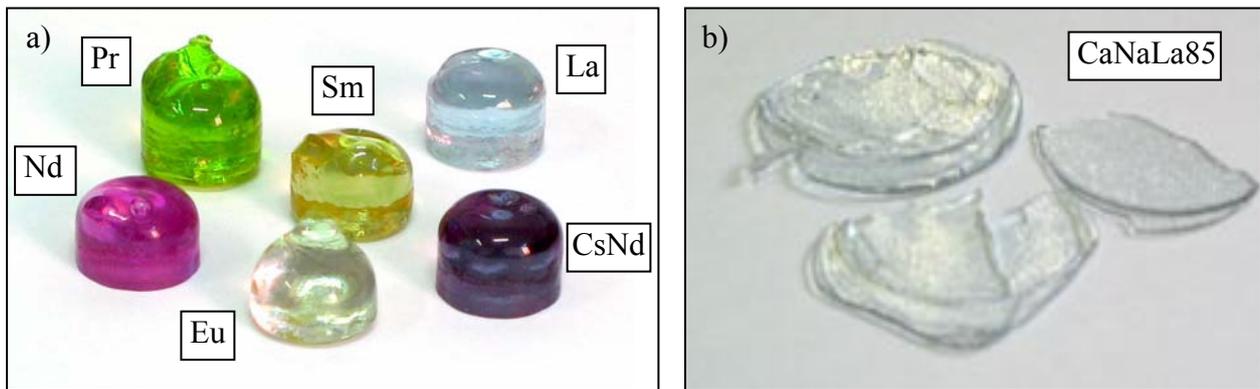


Figure 2 : Photos de différents verres obtenus après coulée en plot (a) ou sous forme de disque (b). Les plots présentés sont colorés différemment suivant la nature de la terre rare incorporées dans le verre. Notons que le verre CsNd de la série alcNd se différencie du verre Nd uniquement par la substitution totale du sodium par le césium ce qui a pour conséquence de modifier légèrement les positions des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} (voir §III.2.1.) et donc de nuancer légèrement la couleur du verre.



Figure 3 : Photos de verres avant recuit (a) et après recuit (b) observés sous polariseurs croisés. Les irisations visibles sur l'échantillon de gauche non recuit témoignent des contraintes qui règnent dans le plot de verre (lors de la trempe, la surface de l'échantillon se refroidit plus vite que le cœur ; le volume molaire du verre en surface est donc plus grand que celui au cœur du plot ; la surface du plot est donc en compression et le cœur en extension). Le recuit permet d'éliminer les contraintes mécaniques emmagasinées lors de la trempe en rendant l'échantillon homogène.

-Les verres trempés étant fortement contraints mécaniquement (figure 3a), ceux-ci sont ensuite systématiquement recuits (Figure 3b) en les portant juste en dessous de la température de transition vitreuse ($T_g - 10^\circ\text{C}$) pendant 2h puis en les refroidissant lentement (selon l'inertie du four). Ce recuit a pour but de libérer le verre de ses contraintes internes et de pouvoir ainsi effectuer des découpes dans les plots pour les études optiques en particulier.

-Pour vérifier la composition des verres, des analyses chimiques (ICP-AES) ont été systématiquement réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. De plus, des mesures de microsonde (EPMA) ont été effectuées (cf IV.3.4.) en défocalisant le faisceau d'électrons sur une fenêtre $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ de façon à limiter la migration des alcalins lors de l'analyse. Les résultats de ces deux méthodes d'analyse sont reportés en annexe 1.

II.2. Les verres étalons

Des verres étalons (tableau 3) ont également été synthétisés dans le but d'obtenir les signatures spectroscopiques du sodium (^{23}Na) dans différents environnements. Ainsi, des verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (SiNa), $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ (SiNaCa), $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ (SiNaAl) et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (SiNaLa4) ont été élaborés pour fournir la signature RMN du sodium dans des environnements respectivement purement silicate, silicate avec du calcium, aluminosilicate et silicate de terre rare. Deux autres verres fournissent la signature du sodium dans un environnement borate. Le verre $\text{B}_2\text{O}_3\text{-0,2Na}_2\text{O}$ a été sélectionné car c'est un borate dans lequel, selon la littérature (chapitre 2 §I.3.2.), la totalité des ions Na^+ joue un rôle de compensateur de charge au voisinage des entités $[\text{BO}_4]^-$ (absence d'atomes d'oxygène non pontants). Le verre $\text{B}_2\text{O}_3\text{-0,7Na}_2\text{O}$ au contraire est un verre borate qui doit contenir des NBO attachés à des unités BO_3 (chapitre 2 §I.3.2.).

échantillon	verre	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	Nd_2O_3	La_2O_3
SiNa	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	80,93	-	-	19,07	-	-	-
SiNaCa	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$	71,21	-	-	16,78	12,01	-	-
SiNaAl	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	76,92	-	11,54	11,54	-	-	-
SiNaLa4	$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	74,38	-	-	21,29	-	0,15	4,18
BNa2	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-0,2Na}_2\text{O}$	-	83,3	-	16,7	-	-	-
BNa7	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-0,7Na}_2\text{O}$	-	58,8	-	41,2	-	-	-

Tableau 3: Compositions molaires des verres étalons préparés pour cette étude.

II.3. Les céramiques apatites

Plusieurs céramiques apatites ont été réalisées dans le cadre de notre étude. Une apatite calcique $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, une apatite sodique $\text{NaNd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, et une apatite mixte $\text{Ca}_{2x}\text{Na}_{1-x}\text{Nd}_{9-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ avec $x=0,5$ (tableau 4). Ces trois apatites ont également été élaborées avec du lanthane (et 0,15% molaire de néodyme).

%molaire	SiO_2	Na_2O	CaO	Nd_2O_3	La_2O_3
$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	50	-	16,67	33,33	-
$\text{NaNd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	54,54	4,55	-	40,91	-
$\text{Ca}_1\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{8,5}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	52,17	2,17	8,70	36,96	-
$\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : 0,15\%\text{Nd}$	50	-	16,67	0,15	33,18
$\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : 0,15\%\text{Nd}$	54,54	4,55	-	0,15	40,76
$\text{Ca}_1\text{Na}_{0,5}\text{La}_{8,5}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : 0,15\%\text{Nd}$	52,17	2,17	8,70	0,15	36,81

Tableau 4: Compositions molaires des céramiques apatites.

De même que pour l'élaboration des verres, les matières premières sont séchées pendant une nuit à la température indiquée dans le tableau 2. Les poudres pesées sont rassemblées, broyées puis le mélange est homogénéisé à l'aide d'un agitateur mécanique. Des pastilles sont formées par compactage sous presse. La synthèse de ces céramiques s'effectue sous air à pression ambiante en deux étapes (figure 4) :

- un préfrittage à 900°C pendant 24 heures (décarbonation) suivi d'un refroidissement à 5°C/min. Les pastilles sont ensuite broyées, ré-homogénéisées et de nouvelles pastilles sont préparées.
- un frittage à 1500°C pendant 100 heures. L'avancement de la réaction de la synthèse est suivi par diffraction des rayons X.

Les échantillons obtenus sont présentés figure 5.

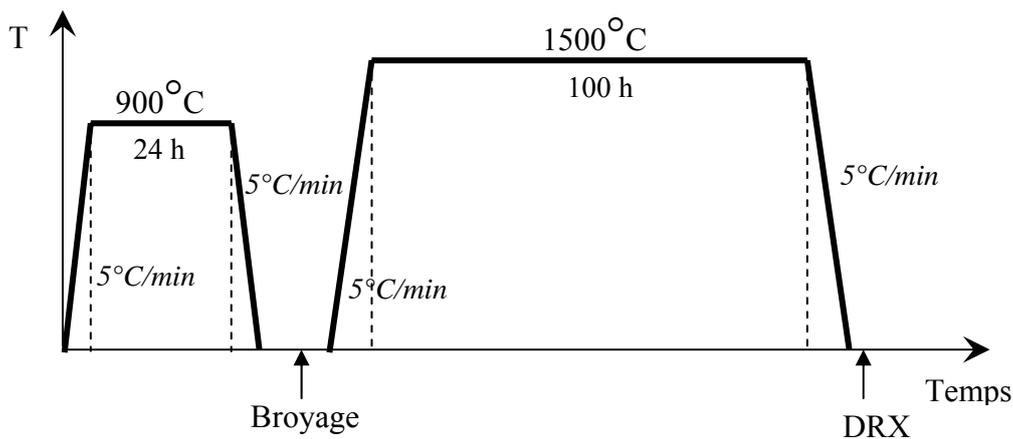


Figure 4: Profil thermique utilisé pour la préparation des pastilles de céramique apatite.

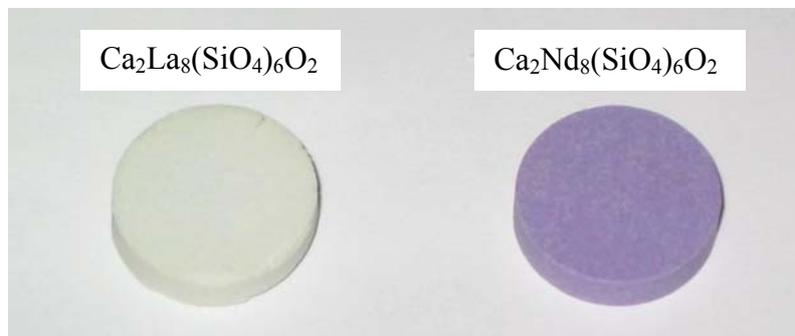


Figure 5: Photos des pastilles de céramiques apatites $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (à droite) et $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (à gauche) obtenues à l'issue du frittage.

III. Techniques d'analyses employées

III.1. Caractérisation macroscopique des verres

III.1.1. Densité

Les densités ont été mesurées par la méthode d'Archimède, en utilisant de l'eau distillée comme liquide d'immersion. Chaque point correspond à une moyenne calculée sur 6 mesures

consécutives effectuées sur le même échantillon, choisit pour son absence de bulles. L'écart maximum fournit l'incertitude sur la mesure.

Cependant, pour s'affranchir des effets de masse, il est préférable de calculer les volumes molaires V_m (volume occupé par une mole de verre) :

$$V_m = \frac{\sum_i x_i M_i}{100 * \rho}$$

où M_i sont les masses molaires, x_i les compositions molaires en oxydes, exprimées en pourcentages et ρ la densité du verre. Les volumes molaires en oxygène V_m^0 ont également été calculés. Ils correspondent au volume occupé par une mole d'oxygène et sont obtenus grâce à la formule suivante:

$$V_m^0 = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho \sum_i n_i^0 x_i}$$

où n_i^0 est le nombre d'oxygène contenu dans l'unité formulaire de base du $i^{\text{ème}}$ oxyde considéré.

III.1.2. Analyse thermique différentielle

Pour nos différents échantillons de verre, la température de transition vitreuse et la température de cristallisation ont été déterminées par Analyse Thermique Différentielle (ATD). Ces mesures ont été principalement réalisées au centre du CEA de Marcoule sur un appareil Setaram. D'autres mesures ont été effectuées au LCMCP sur un appareil Netzsch STA409. Le tableau 5 résume les conditions d'acquisition employées.

type d'appareil	Setaram	Netzsch STA409
atmosphère	argon	air
creusets ATD	alumine	platine
masse d'échantillon	70 mg	200 mg
granulométrie	80-120 μ m	80-120 μ m
composé de référence	α -Al ₂ O ₃ calcinée	α -Al ₂ O ₃ calcinée
vitesse de montée en température	10°C/min jusqu'à 1300°C	10°C/min jusqu'à 1450°C
nature du thermocouple	type S	type K

Tableau 5: Conditions d'acquisitions employées pour réaliser les mesures d'analyse thermique différentielle.

III.2. Techniques spectroscopiques

III.2.1. Absorption optique

Le néodyme introduit dans les verres, à la teneur de 3,56% molaire, autorise l'enregistrement de spectres d'absorption optique. Pour les ions lanthanides de configuration [Xe]4f^N (N=0 à 14), la plupart des transitions du spectre optique s'effectuent à l'intérieur de la

couche 4f. Ces transitions intraconfigurationnelles f-f sont normalement interdites par les règles de sélection (variation du moment orbital $\Delta l = +/-1$ pour les transitions dipolaires électriques). Elles sont tout de même rendues possibles grâce à l'interaction de configuration qui mélange des niveaux issus de la configuration 4f à des niveaux issus de configurations excitées de parité opposée. Cela se produit systématiquement lorsque l'environnement de l'ion ne possède pas de centre de symétrie (le mélange se faisant d'autant mieux que la symétrie du site d'accueil est basse). Ces transitions restent cependant de **faible intensité** par rapport aux ions de métaux de transition par exemple. Les orbitales 4f se comportent comme des orbitales de cœur car elles sont relativement profondes. En effet, les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p externes et participent donc peu à la liaison chimique (faible covalence des liaisons avec les ligands oxygène) et sont peu sensibles au champ cristallin environnant (en comparaison des métaux de transition dont les orbitales d sont externes). Les transitions f-f observées sont donc **fines** et relativement **stables en position** d'une matrice à l'autre.

L'ion Nd^{3+} de configuration $4f^3$ possède au total 364 micro-états partiellement dégénérés. La figure 6 montre l'éclatement de cette configuration sous l'effet des différents types d'interactions par ordre d'intensité décroissante. Les termes de l'ion libre, notés ^{2S+1}L , sont issus de l'interaction coulombienne. L'action du couplage spin-orbite¹ permet une première levée de dégénérescence et fournit 41 états spectroscopiques $^{2S+1}L_J$. La prise en compte du champ cristallin conduit ensuite, pour chaque état spectroscopique, à $(J+1/2)$ niveaux Stark dans le cas où J est demi-entier, ce qui est le cas du néodyme (ces niveaux doublement dégénérés sont également appelés doublets de Kramers). Seule l'application d'un champ magnétique externe (non représenté ici) permet d'achever la levée de dégénérescence de ces niveaux. En terme d'énergie, un facteur dix environ sépare chaque type d'interaction.

Parmi toutes les transitions envisageables, nous avons choisi d'étudier plus finement certaines de ces transitions susceptibles de fournir des informations sur l'environnement de la terre rare. Deux transitions (figures 7a et 7b) ont ainsi fait l'objet d'une attention particulière: $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$. Ces deux transitions ont été étudiées à $T=10\text{K}$ de sorte à peupler uniquement le niveau Stark de plus basse énergie de l'état fondamental $^4I_{9/2}$ (une température plus élevée provoque un peuplement des niveaux de plus haute énergie et conduit à un net élargissement des spectres d'absorption). Les spectres présentés figure 7 montrent clairement l'élargissement des bandes d'absorption à 300K, observé du côté des faibles énergies, dû à l'apparition de nouvelles transitions à cause du peuplement thermique des niveaux Stark d'énergie supérieure (à 300K, quatre des cinq doublets de Kramers du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ sont peuplés).

¹ Les orbitales 4f des ions lanthanides sont peu sensibles à leur environnement chimique et donc à l'effet du champ cristallin. Par contre, comme les électrons sont fortement localisés au sein de ces orbitales, le couplage spin-orbite qui résulte de l'interaction entre le spin et le moment orbital de l'électron est environ dix fois plus intense que le champ cristallin. Pour les ions de métaux de transition, c'est l'inverse. Les orbitales impliquées sont plus éloignées du noyau (les électrons sont donc plus sensibles au champ cristallin) et plus diffuses (l'interaction spin-orbite est alors plus faible).

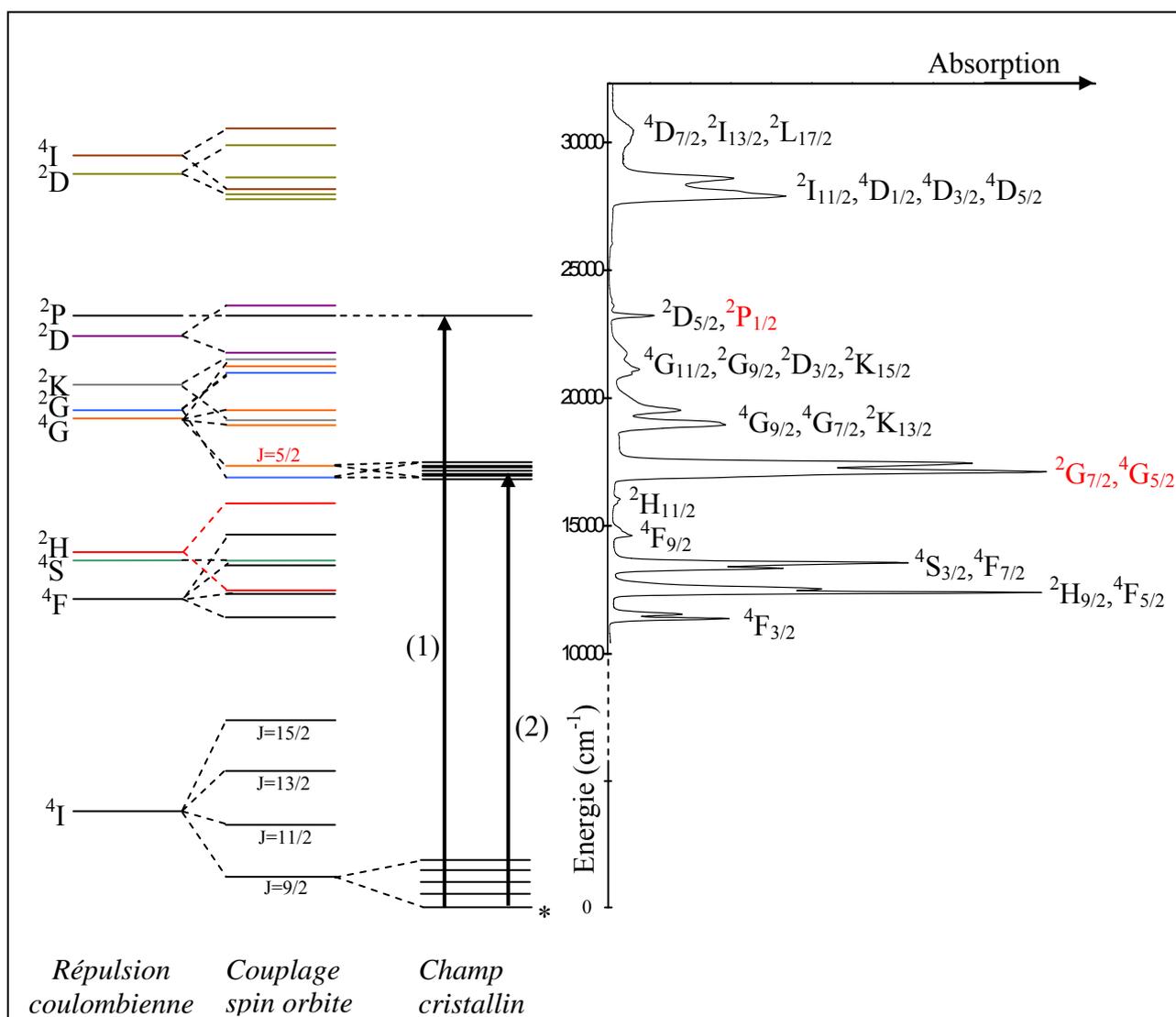


Figure 6: Niveaux d'énergie, états spectroscopiques et niveaux Stark de l'ion Nd^{3+} (à gauche) et spectre d'absorption à $T=10\text{K}$ du verre CaNa30 (à droite). Les deux flèches représentent les transitions qui ont été étudiées plus en détail dans la suite de ce travail : ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ (1) et ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2}, {}^4\text{G}_{5/2}$ (2). (*) représente l'état de plus basse énergie qui est le seul peuplé à très basse température.

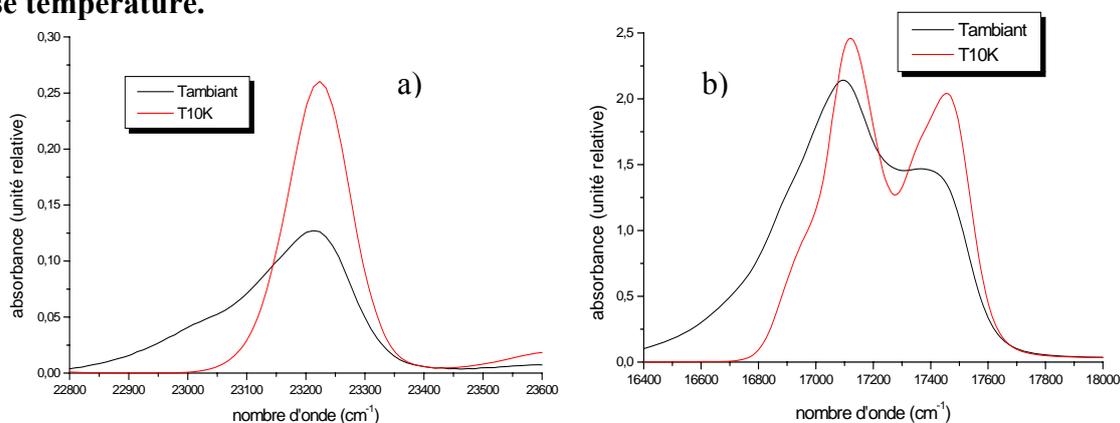


Figure 7: Spectres d'absorption optique associés aux transitions ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ (a) et ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2}, {}^4\text{G}_{5/2}$ (b) du néodyme dans le verre A et enregistrés à température ambiante et à $T=10\text{K}$. L'élargissement des spectres à température ambiante est dû au peuplement thermique de niveaux Stark de plus haute énergie.

La **transition** ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ a été largement utilisée dans de nombreux travaux de la littérature, où du néodyme, généralement introduit au taux de 1%, est utilisé comme sonde ponctuelle. A T=10K, le saut d'énergie entre ces deux niveaux donne lieu à une unique transition par site du néodyme puisque le niveau d'arrivée (${}^2P_{1/2}$) n'est pas éclaté (J=1/2). La position en énergie de cette bande d'absorption renseigne alors sur l'intensité de l'effet néphélauxétique (délocalisation des électrons 4f) et donc sur le degré de covalence (bien que très faible) de la liaison Nd-O. La largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption fournit quant à elle des indications sur la distribution des différents sites occupés par les ions néodyme au sein du verre. En effet, dans un cristal, le néodyme occupe des sites de géométrie relativement bien définie et le champ cristallin ressenti par l'ion Nd^{3+} dans un site donné est donc sensiblement constant ce qui donne lieu à une raie d'absorption très fine. Dans un verre, par contre, même pour un type d'environnement donné, tous les sites du néodyme ne sont pas identiques. Des variations de symétrie locale autour de l'ion néodyme et de distance Nd-O font qu'il existe dans ce cas une certaine distribution de champ cristallin, ce qui est responsable d'un élargissement inhomogène des raies d'absorption optique (typiquement 100 cm^{-1} dans les verres et inférieur à 30 cm^{-1} dans les cristaux).

L'étude de la **transition** ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$ accompagne généralement celle de la transition précédente. Le profil de cette bande dépend fortement de l'environnement local du néodyme, c'est pourquoi on l'appelle transition « hypersensible ». Notamment, des épaulements peuvent se manifester sur les flancs de plus faibles énergies des deux bandes qui la composent.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR double faisceau CARY-5^E (Varian). Un cryostat CTI-Cryogenics à circulation fermée d'hélium, adapté au spectrophotomètre, a permis d'enregistrer des spectres à T=10K (l'échantillon est alors collé sur un « doigt » froid par de la laque d'argent qui permet d'assurer un bon contact thermique pour évacuer la chaleur). Pour pouvoir analyser les échantillons en transmission, des lames minces d'environ 1mm d'épaisseur ont été préparées. Débitées dans les plots cylindriques de verres grâce à une scie circulaire diamantée, ces lames de verres sont polies de sorte à obtenir des faces parallèles, jusqu'à une finesse de $1\mu\text{m}$ grâce à une polisseuse Struers. Les spectres obtenus sont exprimés en absorbance.

Les conditions d'acquisition des spectres optiques des deux transitions étudiées sont les suivantes :

- détecteur : photomultiplicateur
- gamme de longueur d'onde : 410-455 nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) et 540-650 nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$)
- temps d'acquisition par point : 1s
- pas : 0,2 nm
- largeur de fente : 0,6 nm

III.2.2. EXAFS

Les analyses EXAFS ont été réalisées au synchrotron HASYLAB d'Hambourg sur la ligne E4 pour les seuils L_{III} et X1 pour les seuils K (figure 8). Les échantillons ont été préparés en mélangeant une certaine quantité de poudre de verre (calculée pour obtenir un saut d'absorption au seuil du néodyme d'environ un ordre de grandeur) à de la cellulose et en pressant le mélange sous forme de pastille. Les spectres ont été enregistrés en mode transmission au seuil L_{III} du néodyme (6212eV) en refroidissant l'échantillon à l'hélium liquide ($T=6K$) de sorte à minimiser le désordre vibrationnel (donc l'élargissement thermique des spectres), pour mieux percevoir la structure de la seconde couche de coordination autour des ions Nd^{3+} . Cependant, au vue des difficultés expérimentales rencontrées avec l'hélium liquide, une partie des spectres ont été enregistrés en refroidissant à l'azote liquide ($T=77K$), moins contraignant d'utilisation. Nous avons utilisé des monochromateur Si(111) sur la ligne E4 et Si(511) sur la ligne X1. Les intensités des rayons X ont été mesurés par des chambres à ionisation. Pour chaque échantillon, deux à trois acquisitions ont été effectuées. Les céramiques $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ et $Nd_2Si_2O_7$ ont servi d'échantillons de référence.

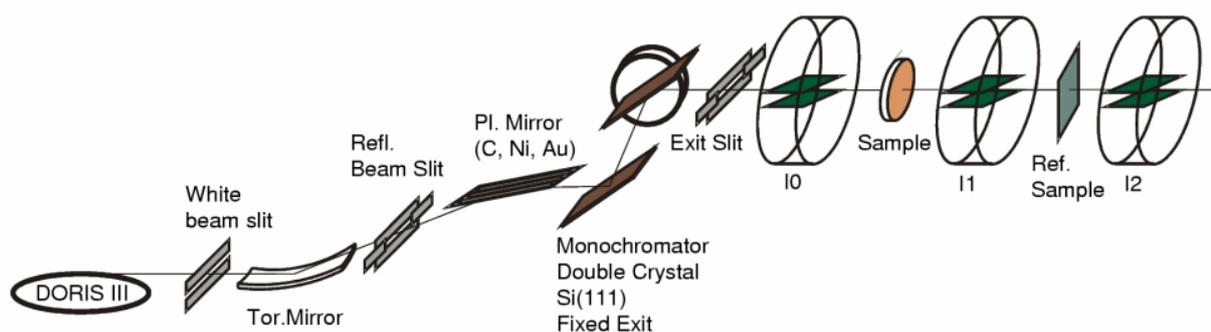


Figure 8: Schéma de la ligne E4 du synchrotron HASYLAB à Hambourg (Allemagne).

III.2.3. RMN

Caractéristiques des noyaux sondés par RMN

Les noyaux des trois formateurs de réseau ^{29}Si , ^{27}Al et ^{11}B ont été sondés de sorte à analyser la structure du réseau vitreux. Nous avons également effectué des mesures sur le noyau ^{23}Na de façon à explorer l'environnement de l'ion modificateur Na^+ (nous aurions pu également étudier par RMN le noyau ^{43}Ca mais il aurait fallu pour cela enrichir le verre en cet isotope très coûteux [2]). Le tableau 6 regroupe les principales caractéristiques des noyaux étudiés par RMN au cours de ce travail de thèse. Rappelons que seuls les verres au lanthane ont été étudiés par RMN (le néodyme, espèce paramagnétique, provoquant un élargissement des spectres à cause de l'interaction entre le spin électronique de Nd^{3+} et le spin nucléaire de l'ion sondé).

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

Tableau 6: Principales caractéristiques des noyaux sondés par RMN (réceptivité= $|\gamma^3| \cdot \text{C.I.}(I+1)$)

Acquisition des spectres RMN

Les analyses RMN ont été effectuées au LSDRM (Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique) du centre CEA de Saclay grâce à la collaboration de Thibaut Charpentier. Les spectres RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance II 500WB (11,75 T). Une sonde commerciale Bruker CPMAS BL4 WVT (dont le stator en MgO ne produit pas de signal ^{11}B parasite) a été utilisée avec des rotors en zircone de 4 mm de diamètre et une fréquence de rotation de 12,5kHz.

Pour obtenir des spectres MAS ^{11}B , ^{23}Na et ^{27}Al quantitatifs, nous avons utilisé une seule impulsion de $1\mu\text{s}$ avec un champ radiofréquence d'environ 50kHz et des temps de répétition de 4s, 0,5s et 1s respectivement pour les trois noyaux (figure 9). Les spectres ^{29}Si ont été collectés en utilisant une impulsion de 90° ($4,5\mu\text{s}$) pour un champ radiofréquence de 55kHz et un temps de répétition de 20s. Le tableau 7 résume les conditions d'acquisition retenues pour les différents noyaux.

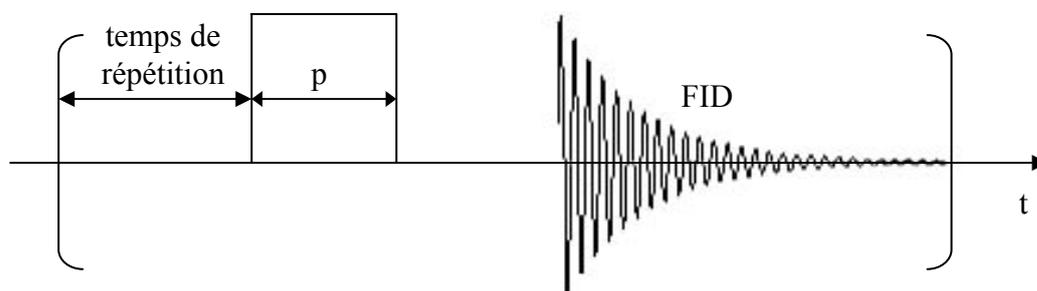


Figure 9: Séquence impulsionnelle utilisée pour l'acquisition des spectres RMN MAS.

noyau	fréquence de Larmor (MHz)	références de déplacement chimique	impulsion p	temps de répétition
^{27}Al	130,06	1,0M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueux 0 ppm	$1\mu\text{s}$ à 50kHz	1s
^{23}Na	132,03	1,0M NaCl aqueux 0 ppm	$1\mu\text{s}$ à 50kHz	0,5s
^{11}B	160,14	1,0M H_3BO_3 aqueux 19,6 ppm	$1\mu\text{s}$ à 50kHz	4s
^{29}Si	99,16	Tétrakis(triméthylsilyl)-silane poudre -9,9 ppm et -135,3 ppm	$4,5\mu\text{s}$ à 55kHz	4s

Tableau 7 : Conditions d'acquisition des spectres RMN MAS (fréquence de rotation=12,5 kHz et $B_0=11,75\text{T}$).

Les spectres MQMAS ^{11}B , ^{23}Na , et ^{27}Al ont été enregistrés avec la séquence d'impulsions « z-filter » [3] : p1 - t1 (évolution MQ) - p2 – tau - p3 – t2 (acquisition) (figure 10). Pour toutes les expériences, le délai z-filter tau a été fixé à une période du rotor. Le tableau 8 fournit les paramètres utilisés pour l'acquisition des différents spectres MQMAS.

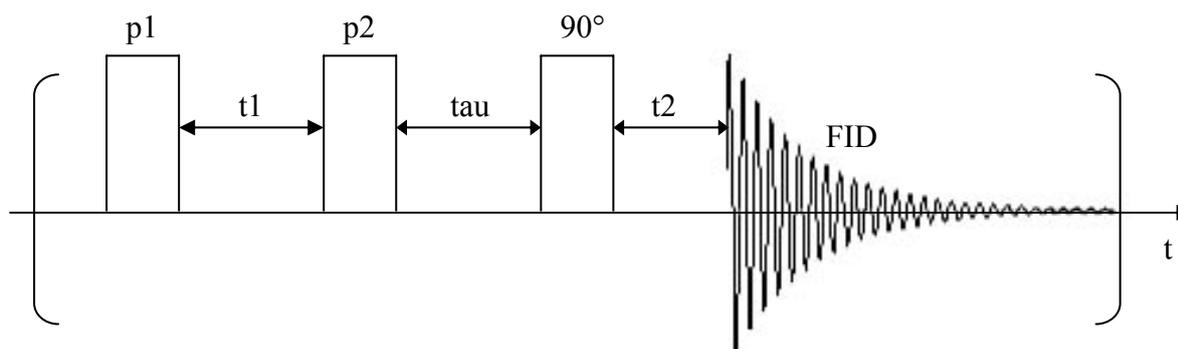


Figure 10: Séquence impulsionnelle utilisée pour l'acquisition des spectres RMN MQMAS.

noyau	impulsion p1 d'excitation triple quantum	impulsion p2 de reconversion	impulsion 90°	nombre d'incrément de t1	nombre de FIDs par valeur de t1	temps de répétition
^{27}Al	$6\mu\text{s}$ à 100kHz	$2\mu\text{s}$ à 100kHz	$5\mu\text{s}$ à 20kHz	42 inc. de $10\mu\text{s}$	360	0,5s
^{23}Na	$4\mu\text{s}$ à 100kHz	$1,2\mu\text{s}$ à 100kHz	$3\mu\text{s}$ à 25kHz	64 inc. de $80\mu\text{s}$	144	0,5s
^{11}B	$5,5\mu\text{s}$ à 100kHz	$2,1\mu\text{s}$ à 100kHz	$5\mu\text{s}$ à 25kHz	64 inc. de $80\mu\text{s}$	180	2s

Tableau 8: Conditions d'acquisition des spectres RMN MQMAS.

Les paramètres de la dernière ligne du tableau 8 ont été optimisés pour l'observation du bore en coordinence 4. Comme il existe une grande différence de valeur de constante de couplage quadrupolaire entre le bore en coordinence 4 et le bore en coordinence 3, des expériences MQMAS optimisées pour l'observation du bore en coordinence 3 ont également été réalisées en

utilisant une séquence d'impulsions d'écho déplacé [4]. Les durées optimisées des impulsions d'excitation triple quantum et de reconversion sont 5,5 μ s et 20 μ s (une impulsion RIACT [5] a été utilisée), avec un champ radiofréquence de 100kHz. L'impulsion 180° a été fixée à 10 μ s pour un champ radiofréquence de 25 kHz. Un délai d'écho (synchronisé sur le rotor) de 4,8ms a été utilisé. Enfin, 64 incréments de t1 de 10 μ s avec 144 FIDs par valeur de t1 ont été enregistrés avec un temps de répétition de 1s.

Pour le sodium, nous avons effectué d'autres acquisitions sur des échantillons statiques (sans rotation) pour être sensible aux interactions Na-Na que l'on veut utiliser pour caractériser la distribution des cations Na⁺ au sein du verre. Ces acquisitions ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 300WB (7,05 T), opérant à la fréquence de Larmor de 79,39 MHz. Le temps de relaxation spin-réseau T₁ de la transition centrale a été mesuré selon une séquence d'inversion-récupération en utilisant des impulsions sélectives : 90°-t1 (temps de récupération)-180°-t2 (acquisition). De la même façon, des expériences d'écho de spin (90°- délai d'écho - 180°- acquisition) en utilisant une impulsion sélective sur la transition centrale ont été effectuées en variant le délai d'écho pour mesurer le temps de décroissance de l'intensité de l'écho de spin (égal au temps de relaxation spin-spin T₂). Pour une mesure en statique, ces deux paramètres sont sensibles aux interactions dipolaires Na-Na et ils fournissent donc des informations supplémentaires sur l'organisation des cations Na⁺ au sein du réseau vitreux [6]. Pour les expériences d'inversion-récupération, les données ont été analysées en utilisant une seule exponentielle modèle

$$I(t) = A - B \exp \left\{ - \left(\frac{t}{T_1} \right)^{2/3} \right\}$$

qui a permis de décrire fidèlement les données expérimentales. Les décroissances d'échos de spin ont également été modélisées avec une seule exponentielle.

Toutes les données ont été traitées et déconvoluées grâce à des programmes réalisés par Thibault Charpentier [7].

III.2.4. Raman

Les analyses Raman ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Minéraux et des Magmas de l'Institut de Physique du globe de Paris grâce à la collaboration de Daniel Neuville. 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 70Ar⁺ avec une longueur d'onde excitatrice de 488 nm et une puissance de faisceau variant de 0,5 à 2W.

Les premières acquisitions furent en fait réalisées avec une longueur d'onde excitatrice de 514,532 nm mais il est vite apparu qu'une déviation de la ligne de base pour les échantillons riches

en néodyme gênait l'analyse des spectres (figure 11). Cette déviation est vraisemblablement due à la fluorescence du néodyme qui fournit une contribution parasite sur les spectres vers 850 cm^{-1} . La figure 12 met en évidence la coïncidence de la raie à 514 nm du laser Ar^+ avec une raie d'absorption de l'ion Nd^{3+} . Cette longueur d'onde a déjà été utilisée pour enregistrer des spectres Raman de verres contenant de l'euporium trivalent et dans le but d'éviter la fluorescence des ions Eu^{3+} [8]. Elle a également été utilisée pour étudier des verres contenant du gadolinium [9].

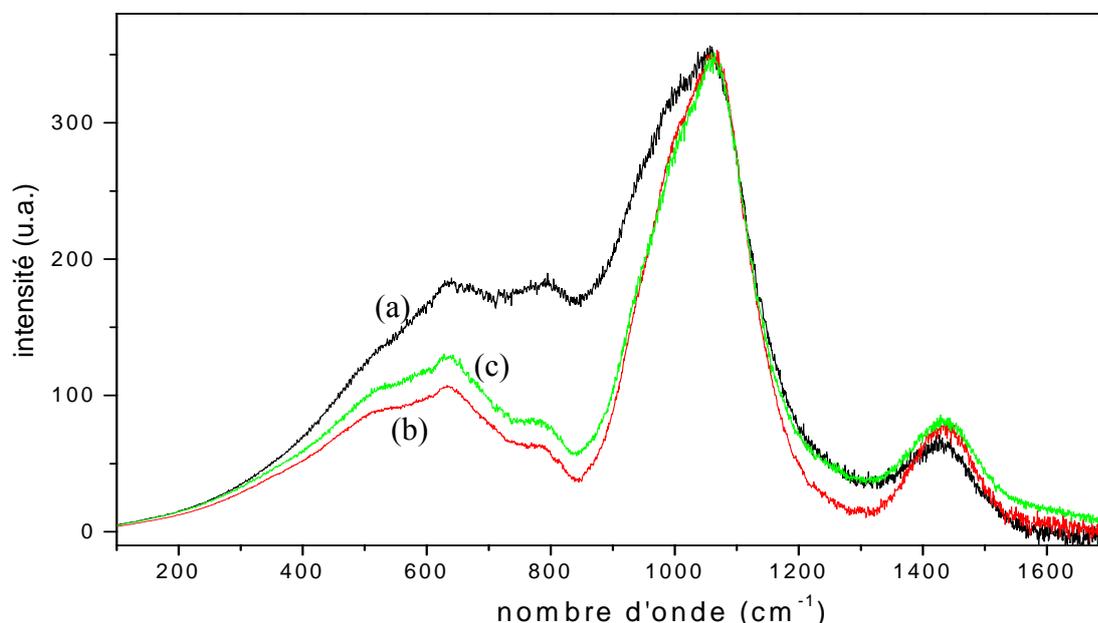


Figure 11: Comparaison pour le verre A de spectres Raman réalisés à 514 nm (a) et 488 nm (b) mettant en évidence la disparition du signal de fluorescence lorsque l'excitation est réalisée à 488 nm . A 514 nm , le remplacement du néodyme par du lanthane (c) permet également d'éliminer cette contribution de fluorescence du néodyme.

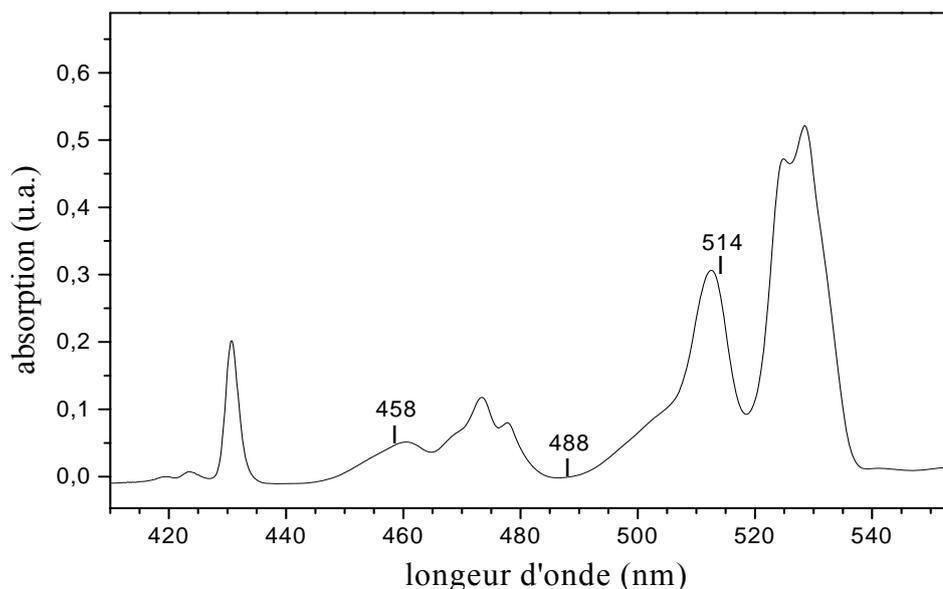


Figure 12: Spectre d'absorption optique de l'ion Nd^{3+} dans le verre A (à $T=10\text{K}$) et positionnement des trois longueurs d'onde principales que peut fournir le laser argon associé au spectromètre Raman. L'excitation classique à 514 nm coïncide avec une bande d'absorption de l'ion Nd^{3+} . L'excitation à 488 nm a été choisie en raison de l'absence d'absorption (et donc de fluorescence) du néodyme à cette longueur d'onde.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants : mode soustractif triple réseau, focale=300, largeur de fente=300 μ m, objectif=x100, (overlap=200pix). Le domaine d'acquisition 20-1700 cm^{-1} est divisé en 4 fenêtres successives, chacune d'elles comportant trois acquisitions de 300s. Les spectres bruts obtenus $I_{\text{obs}}=f(\nu)$ sont corrigés par la formule de Long.

$$I=I_{\text{obs}}.R \text{ avec } R = \nu_0^3 [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})] \times \frac{\nu}{(\nu_0 - \nu)^4}$$

où h est la constante de Planck ($h= 1,05458.10^{-34}$ J.s)

k la constante de Boltzmann ($k=1,38066.10^{-23}$ J.K⁻¹)

c la vitesse de la lumière ($c=2,9979.10^{10}$ cm.s⁻¹)

T la température absolue exprimée en Kelvin

ν_0 la fréquence du laser incident et ν la fréquence mesurée, tous deux exprimés en cm^{-1}

Cette correction a pour but de normaliser le spectre à la population de phonon c'est à dire corriger l'effet de la température sur l'intensité.

La ligne de base est ensuite corrigée en retranchant une fonction en x^3 .

Dans ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à la région [850-1300] cm^{-1} qui correspond aux modes de vibrations d'élongations des tétraèdres TO₄ (T=Si, Al) [10].

IV. Les traitements thermiques

IV.1. Refroidissement lent

Ce traitement thermique consiste en une descente lente en température depuis l'état fondu (1350°C) à la vitesse de 1°C/min (figure 13). L'intérêt est de simuler le refroidissement réel des colis de verre obtenus à l'issue de la coulée de la fonte dans les conteneurs en acier en imposant la même vitesse de refroidissement (environ 68°C/h). Au laboratoire, ce traitement thermique est réalisé en déposant des fragments de verre de 1 à 2 g dans une barquette en platine-or (5% Au) placée dans un four tubulaire porté à 1350°C pendant 30 min puis en imposant une rampe de 1°C/min pour la descente en température.

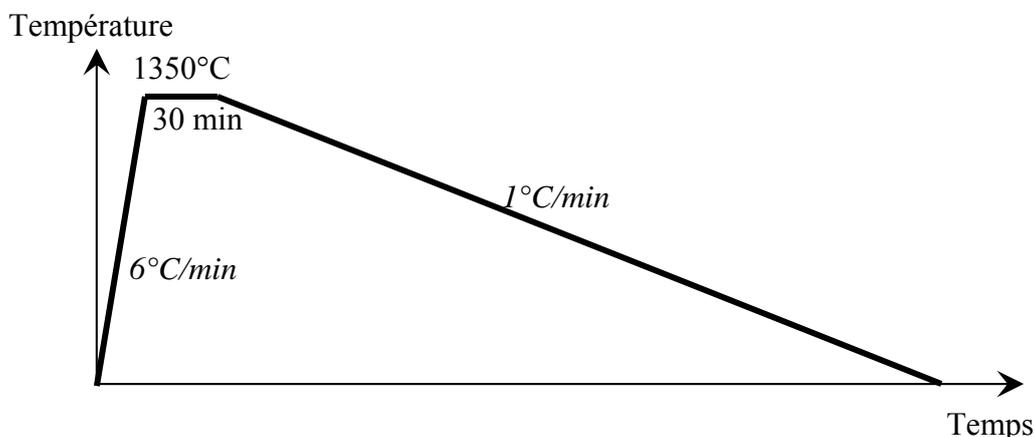


Figure 13: Profil thermique utilisé pour le traitement thermique de refroidissement lent à 1°C/min à partir de l'état fondu.

Notons qu'à la sortie du four, les échantillons présentent généralement un certain nombre de bulles à l'interface verre/platine au fond de la barquette. Une faible volatilisation du sodium en surface provoque un gradient de concentration en sodium au sein de la fonte. Le gradient de potentiel chimique qui en résulte est responsable de la production de dioxygène par réaction d'oxydoréduction (création d'une pile au contact du platine).

Ce traitement thermique fournit généralement des cristaux de tailles suffisantes pour permettre une analyse de leur composition par microsonde électronique.

IV.2. Nucléation et croissance

Ce second type de traitement permet d'étudier plus en détails les phases cristallines susceptibles de se former en forçant la dévitrification par une étape de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) suivie d'une étape de croissance de 30h à T_c (maximum du pic de cristallisation mesuré par ATD). Lorsque aucun pic de cristallisation n'est visible en ATD, une température fixe est choisie pour toute la série considérée (c'est le cas par exemple de la série TR pour laquelle la température de croissance a été fixée à 934°C pour tous les verres de la série). Par rapport à la méthode de cristallisation par refroidissement lent, ce deuxième type de traitement thermique permet également de pouvoir mieux comparer la tendance des différentes compositions à la dévitrification en promouvant la nucléation au cœur d'échantillons massifs (cylindres de verres). En effet, lors du refroidissement lent, on observe essentiellement de la nucléation hétérogène au niveau des interfaces liquide-platine et liquide-air. Des échantillons réduits en poudre (granulométrie : $80\text{-}125\mu\text{m}$) sont systématiquement traités en même temps que les plots de verres de sorte à mettre en évidence d'éventuels phénomènes de surface. La figure 14 représente le schéma thermique retenu. L'introduction des échantillons (placés dans des barquettes en platine-or à 5% d'or) dans le four s'effectue à chaud. Pour sortir les échantillons du four, on effectue une trempe à l'air.

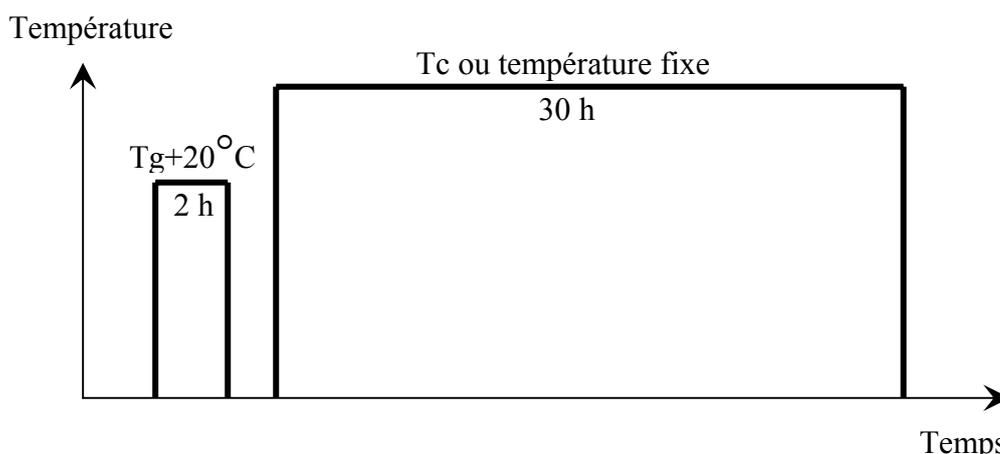


Figure 14: Profil thermique utilisé pour le traitement thermique de nucléation et croissance des différents échantillons de verre.

IV.3. Techniques employées pour caractériser les échantillons partiellement cristallisés

IV.3.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été enregistrés au LCMCP grâce à un diffractomètre Siemens D5000 pourvu d'une anticathode au cobalt de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1}=1,78897\text{Å}$ et $\lambda_{K\alpha 2}=1,79285\text{Å}$. De façon générale, deux conditions d'enregistrement ont été employées (tableau 9).

conditions d'acquisition	plage angulaire	taille du pas	durée du pas	granulométrie de la poudre
diagramme « rapide »	23°→80°	0,02°	2,5 s	≤ 80 μm
diagramme « lent »	23°→80°	0,01°	9 s	≤ 20 μm

Tableau 9: Conditions générales d'acquisition des diffractogrammes.

Sur les diffractogrammes obtenus la contribution de la raie $\lambda_{K\alpha 2}$ est retirée et un léger lissage est opéré.

IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique utilisé est un microscope HITACHI S2500 muni d'un filament de tungstène soumis à une tension accélératrice de 15kV. Les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

- mise en résine
- polissage jusqu'à une finesse de 1μm avec de la pâte diamantée (polisseuse Struers)
- dépôt d'un film conducteur de carbone

Les clichés MEB ont été réalisés essentiellement en électrons rétrodiffusés, plus sensibles au contraste chimique que les électrons secondaires (ces derniers sont préférentiellement utilisés pour le contraste topologique). Les zones riches en éléments lourds, tels que les lanthanides, apparaissent alors en clair sur les clichés.

IV.3.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été effectuée à l'ESPCI (laboratoire LPS, J. Y. Laval) sur un appareil Jeol 2010F opérant à 200kV couplé à un Spectromètre à Dispersion d'Energie (EDS – PGT® IMIX). La microanalyse a été effectuée avec un diamètre de sonde de 1nm.

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

- broyage du verre dans un mortier en agate
- dispersion par ultrasons de la poudre dans du butanol

-décantation pendant quelques minutes

-dépôt sur une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone des plus petites particules recueillies dans le liquide surnageant

IV.3.4. Microsonde électronique

Des analyses chimiques quantitatives des cristaux formés au cours des différents traitements thermiques ont pu être réalisées par microsonde (EPMA) au BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) d'Orléans sur un appareil CAMECA SX50 (15kV, 15nA). Les composés standards utilisés pour l'étalonnage de l'appareil sont :

- Si et Na: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)
- Al : Al_2O_3 (alumine)
- Ca : $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (andradite)
- Zr : ZrSiO_4 (zircon)
- TR : TRPO_4 (avec TR=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb ou Lu)

Tous les éléments chimiques présents dans nos verres ont pu ainsi être dosés hormis le lithium et le bore, trop légers pour être dosés. En mode pointé, la concentration en sodium (et les ions alcalins mobiles) est généralement largement sous estimée du fait de sa forte migration sous l'impact du faisceau électronique ponctuel. Une solution à ce problème de dosage de Na consiste à défocaliser le faisceau électronique sur une fenêtre de quelques dizaines de microns de côté. C'est pourquoi des fenêtres d'analyses de $15 \times 15 \mu\text{m}$ ont été retenues pour vérifier la composition des verres parents. Par contre, cette solution n'est pas applicable dans le cas de cristaux de taille micrométrique.

Un élément est estimé être dosé en quantités significatives si l'intensité du pic mesuré $I(\text{pic})$ répond à la relation suivante : $[I(\text{pic}) - I(\text{fond})] \geq 3\sqrt{I(\text{fond})}$ où $I(\text{fond})$ correspond à l'intensité du bruit de fond. Généralement, plusieurs pointés (environ 6) sont effectués sur des cristaux différents mais de même nature chimique de sorte à obtenir des moyennes.

Références bibliographiques :

- ¹ I. Bardez, Thèse de doctorat 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 (2004)
- ² F. Angeli, M. Gaillard, P. Jollivet, T. Charpentier, *Chem. Phys. Lett.*, **440** (2007) 324-328
- ³ J.P. Amoureux, C. S. Fernandez, S. Steuernagel, *J. Magn. Reson.*, **123** (1996) 116-118
- ⁴ D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J.P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P.J. Grandinetti, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **6** (1996) 73-83
- ⁵ G. Wu, D. Rovnyank, R.G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1997) 9326-9332
- ⁶ E. Ratai, M. Janssen, H. Eckert, *Solid State Ionics*, **105** (1998) 25-37
- ⁷ T. Charpentier, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI (1998)
- ⁸ Z.N. Utegulov, M.A. Eastman, S. Prabakar, K.T. Mueller, A.Y. Hamad, J.P. Wicksted, G.S. Dixon, *J. Non-Cryst. Solids*, **315** (2003) 43-53
- ⁹ H. Li, Y. Su, L. Li, D. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids*, **292**, (2001) 167-176
- ¹⁰ D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A-M. Flank, *J. Non-Cryst. Solids*, **323** (2003) 207-213

Chapitre 4. Rôle des ions modificateurs sodium et calcium

I. CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	86
I.1. Particularités de synthèse.....	86
I.2. Etude de la densité.....	89
I.3. Etude de la température de transition vitreuse.....	90
II. STRUCTURE DU RESEAU VITREUX.....	92
II.1. Spectroscopie RMN	93
II.1.1. RMN ²⁹ Si.....	93
II.1.2. RMN ²⁷ Al.....	95
II.1.2.a. Interprétation de l'évolution du couplage quadrupolaire.....	98
II.1.2.b. Interprétation de l'évolution du déplacement chimique isotrope	99
II.1.3. RMN ¹¹ B	100
II.1.3.a. Discussion sur l'attribution des deux contributions BO ₃	103
II.1.3.b. Variation des pourcentages relatifs des unités BO ₄ et BO ₃	105
II.1.3.c. Comparaison de nos résultats au modèle de Bray	106
II.1.3.d. Interprétation en terme d'équilibre chimique	107
II.1.3.e. Analyse de la variation de δ_{iso} en fonction de R.....	108
II.1.4. RMN ²³ Na	109
II.1.4.a. Evolution de la distance Na-O moyenne avec R	110
II.1.4.b. Comparaison à des verres étalons	112
II.1.4.c. Evolution des temps de relaxation T ₁ et T ₂ du sodium en fonction de R.....	113
II.1.5. Conclusion.....	115
II.2. Spectroscopie Raman	115
III. ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE.....	118
III.1. Spectroscopie d'absorption optique du néodyme	118
III.1.1. Etude de la transition ⁴ I _{9/2} → ² P _{1/2}	119
III.1.2. Etude de la transition ⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{5/2} , ⁴ G _{7/2}	122
III.2. Spectroscopie EXAFS	123
III.2.1. Variation de l'environnement du néodyme avec R.....	123
III.2.2. Modélisation de l'environnement du néodyme par des considérations de valence de liaison.....	125
III.3. Conclusion	129
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN CRISTALLISATION	130
IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C).....	131
IV.2. Traitement thermique de nucléation (2h à Tg+20°C) et de croissance (30h à Tc).....	135
IV.3. Traitement thermique de nucléation-croissance sur des poudres de verre (80-125µm).....	137
IV.4. Etude de la cristallisation du verre A par ATD	138
IV.5. Comportement en cristallisation des verres de la série au lanthane	139
IV.5.1. Refroidissement lent en température	140
IV.5.2. Traitement thermique de nucléation (2h à Tg+20°C) et de croissance (30h à Tc). 142	
IV.5.3. Analyse RMN ²³ Na des échantillons CaNaLa0 et CaNaLa30 ayant subi le traitement de nucléation-croissance	144
IV.6. Discussion sur le comportement en cristallisation de ces verres.....	145
V. CONCLUSION DU CHAPITRE 4	149

Chapitre 4. Rôle des ions modificateurs sodium et calcium

Les ions modificateurs alcalins et alcalino-terreux (ici Na^+ et Ca^{2+}) ont un rôle fondamental sur la structure des verres d'oxydes. A l'échelle atomique, ils vont généralement couper des liaisons Si-O et créer ainsi des oxygène non pontants (voir chapitre 2). Dans le cas du verre A qui contient une teneur relativement importante de terre rare, ils vont contribuer à la solubilisation de celle-ci en créant des sites d'accueil (formation de régions vitreuses fortement dépolymérisées, riches en ions modificateurs et en oxygène non pontants). Les ions Na^+ et Ca^{2+} peuvent également modifier la spéciation du bore et de l'aluminium en participant à la compensation de charge des entités BO_4^- et AlO_4^- (chapitre 2). Au niveau macroscopique, ils permettent de modifier les propriétés physiques des verres et des fontes correspondantes (température de fusion, viscosité, durabilité chimique, conductivité, coefficient de dilatation...). De nombreuses études ont permis d'améliorer la compréhension du rôle des ions modificateurs au sein de systèmes verriers simples et d'établir des modèles structuraux. Ce travail de thèse vise à étudier l'impact de ces ions sur une composition plus complexe à sept oxydes. Ce chapitre constitue le premier volet d'étude du rôle des ions modificateurs (ici Na^+ et Ca^{2+}) dans le verre A. Il a pour but d'étudier l'influence relative des deux ions sodium et calcium sur la structure du verre (réseau vitreux et environnement local de la terre rare). Au cours de ce chapitre, nous aborderons également l'effet d'une variation du rapport Ca/Na sur le comportement du verre A en cristallisation (variation du degré de cristallisation du verre et nature des cristaux formés).

I. Caractérisations macroscopiques

I.1. Particularités de synthèse

Les verres R=0 à R=70 (au néodyme et au lanthane) ont été élaborés selon la méthode générale développée dans le chapitre 3 §II.1.2. et apparaissent tous homogènes et transparents. Le verre R=85, coulé sous forme de plot, n'est pas transparent ce qui traduit l'existence d'hétérogénéités microstructurales (séparation de phase verre-verre ou cristallisation). Afin de tenter d'obtenir des échantillons transparents (disques d'environ 1 mm d'épaisseur), nous avons augmenté la vitesse de trempe du liquide en fusion en écrasant très rapidement sur une plaque en laiton des gouttes de verre fondu à l'aide d'un marteau métallique également en laiton. L'échantillon obtenu présente tout de même quelques zones opalescentes. Malgré les difficultés rencontrées lors de la synthèse de l'échantillon R85, nous avons tenté de préparer l'échantillon R100. Pour ce dernier, la viscosité était telle à 1400°C que la fonte n'a pas pu être coulé à cette température. Il a fallu monter la température à 1550°C pour obtenir une viscosité plus faible. De ce fait, il est probable que l'affinage à 1300°C n'ait pas été optimal. Le deuxième affinage a donc été

ajusté à 1450°C. Des « galettes » encore plus fines ont dû être réalisées pour permettre d'obtenir seulement quelques zones à peu près transparentes.

Séparation de phase verre-verre lorsque $R > 50$

Les diffractogrammes de morceaux très opalescents des échantillons $R=85$ et $R=100$ ont mis en évidence l'absence de phase cristalline, tout au moins dans la limite de détection de l'appareil. La microscopie électronique en transmission a permis de montrer que cette opalescence était due à l'existence d'une séparation de phase verre-verre (démixion) comme cela est bien connu pour le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ [1] lorsque le rapport Ca/Na augmente (cf chapitre 2 §I.2.2.). Comme le montre la figure 1a, l'échantillon $R=50$ n'est pas démixé. Seul l'impact du faisceau d'électrons du microscope pendant quelques secondes réussi à induire une démixion (figure 1b). L'échantillon $R=70$ (figure 1c) apparaît quant à lui clairement démixé (mise en évidence de zones globulaires claires d'environ 30 nm) bien qu'il présente un aspect parfaitement transparent. Pour l'échantillon $R=85$ la taille des zones démixées est plus importante et peut atteindre 300 nm (figure 1d). L'analyse MET-EDX (figure 1e) des zones apparaissant gris clair sur la figure 1d montre que celles-ci sont constituées de silice quasi pure (le bore ne peut toutefois pas être détecté par cette technique).

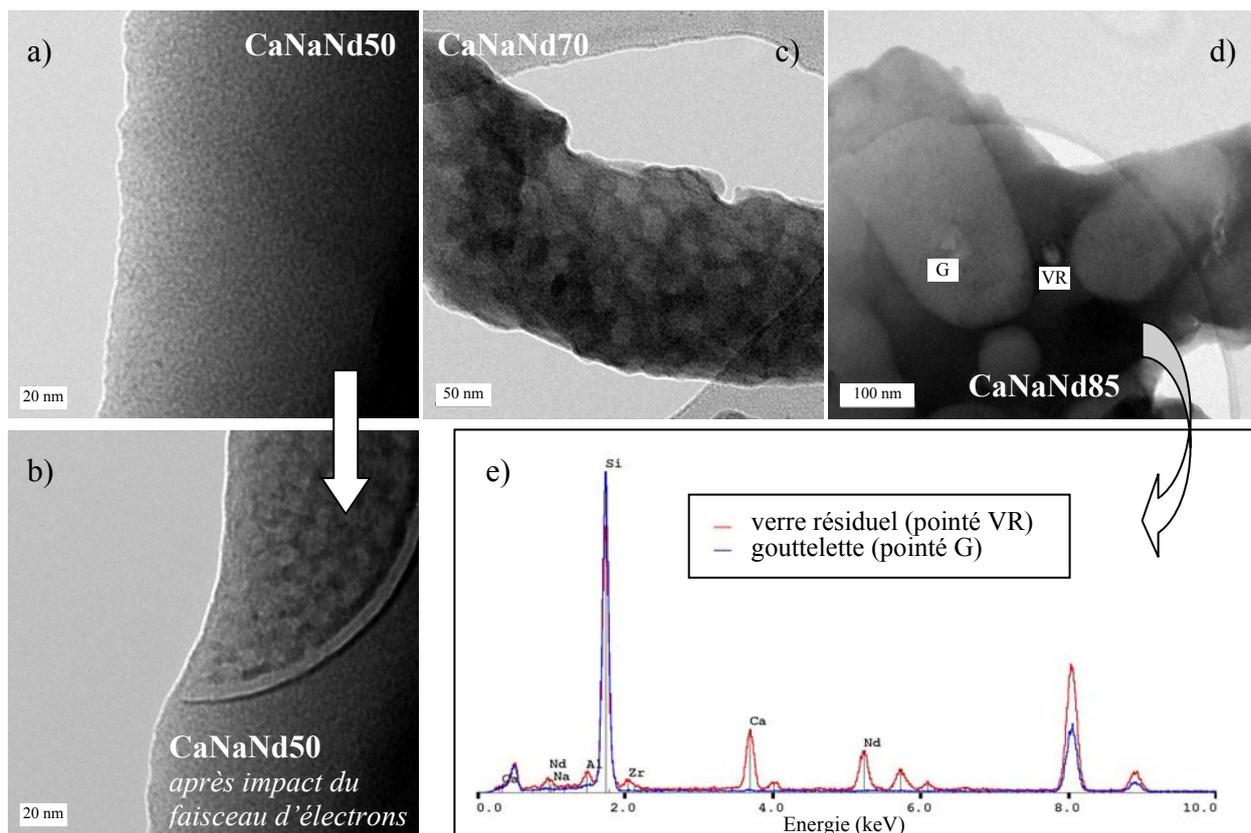


Figure 1: Clichés MET des échantillons CaNaNd50 (a), 70 (c) et 85 (d) mettant en évidence l'existence d'une séparation de phase verre-verre pour les échantillons $R=70$ et $R=85$. Pour le verre CaNaNd85 , les spectres EDX enregistrés en effectuant des pointés sur les zones claires (G) et les zones sombres (VR) sont également présentés (e). L'impact du faisceau d'électrons induit une démixion de l'échantillon CaNaNd50 (b). Sur ces clichés les zones claires correspondent à des domaines moins opaques au faisceau d'électrons (i.e. contenant des atomes de numéro atomique faible).

L'étendue du domaine de séparation de phase en fonction de la température dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ a été étudiée par Burnett et Douglas [1] (figure 2a). La figure 2b présente une corrélation empirique établie par ces auteurs entre la température d'immiscibilité et la composition du verre (valeur du rapport $[\text{CaO}]/[\text{Na}_2\text{O}]$) à concentration en SiO_2 constante et montre clairement l'élévation de la température d'immiscibilité avec la substitution du sodium par le calcium (augmentation de R).

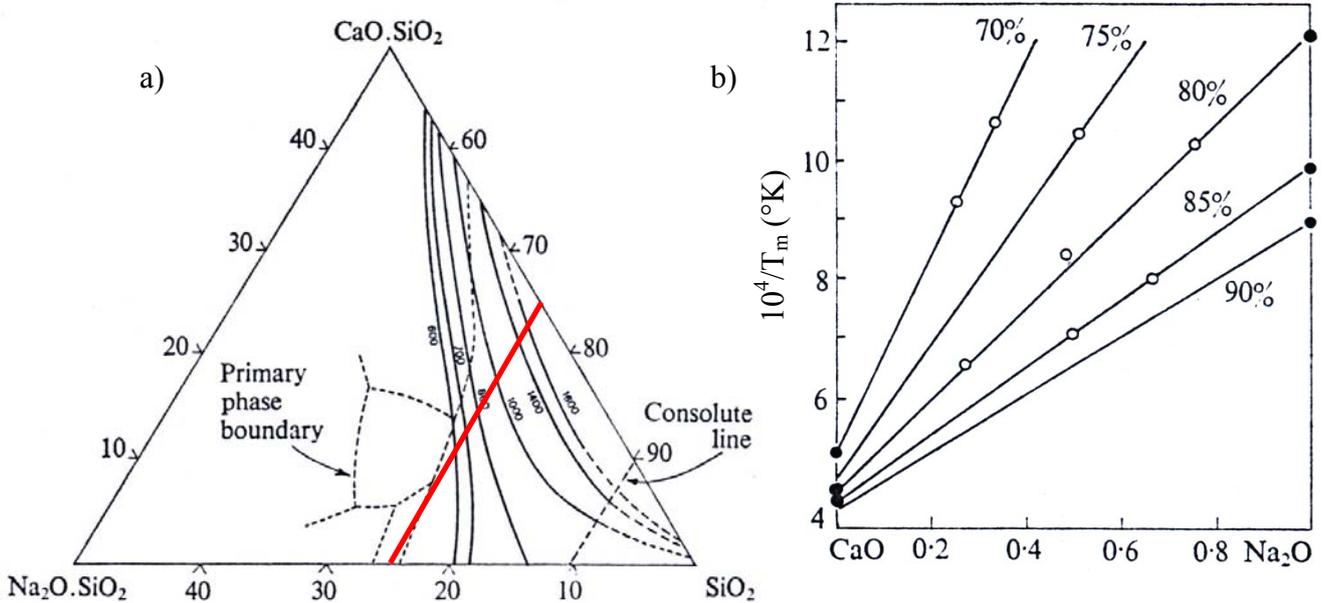


Figure 2: (a) Domaine d'immiscibilité pour le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ [1] (donné en % molaire) avec, en rouge, le joint correspondant au rapport $R=[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{NaO}])$ variable des verres de la série CaNaNdx . (b) Corrélation empirique entre la température d'immiscibilité T_m et la composition à concentration en silice constante [1]. La projection de la composition des verres de la série CaNaNdx sur ce ternaire correspond à $[\text{SiO}_2]=74,9\%$ molaire.

Pour les verres démixés, que ce soit à l'issu de la trempe de la fonte ou suite à un traitement thermique [2], une des deux phases est constituée de silice quasi pure. Ceci est parfaitement en accord avec nos mesures MET-EDX sur l'échantillon $R=85$ (figure 1e).

Séparation de phase verre-verre pour les verres au lanthane lorsque $R>50$

D'après les clichés MET de la figure 3 (série CaNaLa_x), les verres contenant du lanthane présentent également une démixion pour les échantillons riches en calcium (à partir de $R=70$) ce qui montre que la nature de la terre rare a peu d'effet sur la tendance à la séparation de phase.

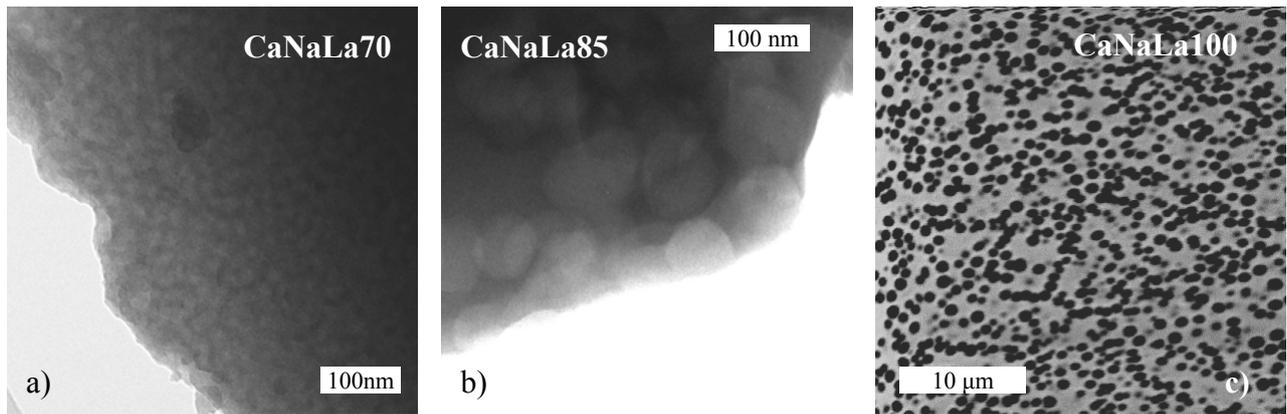


Figure 3: Clichés MET des verres au lanthane CaNaLa70 (a) et CaNaLa85 (b) mettant en évidence l'existence d'une séparation de phase verre-verre. Cliché MEB du verre CaNaLa100 (c).

Compositions des verres

Toutes les compositions des verres ont été analysées à la fois par le laboratoire de Vernaison et par nos soins par microsonde électronique. Les résultats de ces analyses figurent en annexe 1. Pour les verres de la série CaNaNdx (figure 4) et CaNaLax, une légère perte en sodium et en bore est observée ce qui laisse supposer l'évaporation de borate de sodium NaBO_2 durant la fusion [3]. Cette perte, quasi nulle pour le verre R=85, augmente avec la concentration de sodium dans le verre.

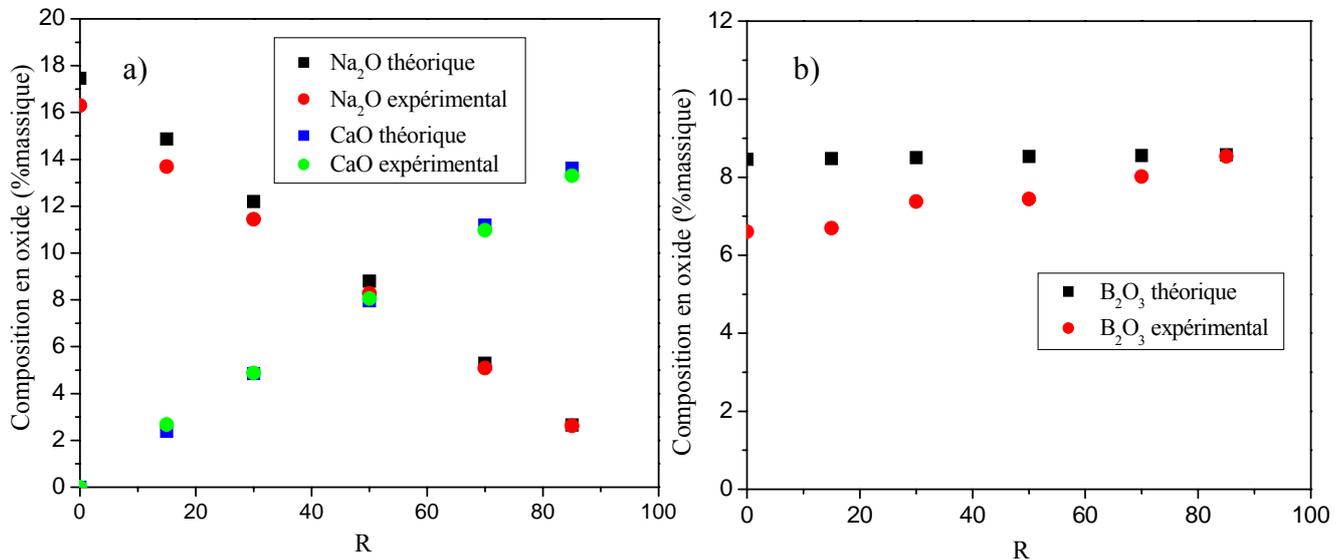


Figure 4: Compositions massiques nominales et expérimentales (mesurées par le laboratoire de Vernaison) en Na_2O , CaO et B_2O_3 des verres de la série CaNaNdx.

I.2. Etude de la densité

Les valeurs des densités mesurées pour les verres recuits de la série CaNaNdx sont reportées sur la figure 5a. Le volume molaire en oxygène, calculé à partir des densités selon le principe détaillé au chapitre 3, est présenté sur la figure 5b.

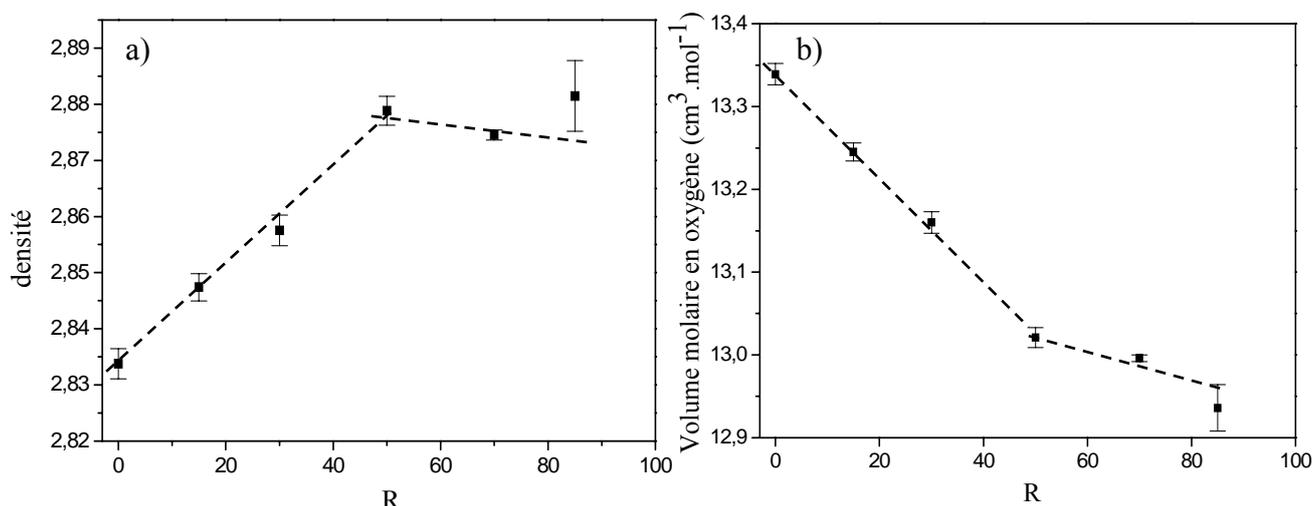


Figure 5: Densité (a) et volume molaire V_m° (b) des verres de la série CaNaNdx . Chaque point correspond à une moyenne effectuée sur six mesures consécutives sur le même plot de verre recuit (ou sur disque pour $R=85$). L'incertitude expérimentale est fournie par la dispersion des valeurs mesurées. Pour l'échantillon $R=85$, la forte incertitude provient du fait que l'échantillon se présente sous forme de disque de masse beaucoup plus faible que les cylindres.

De $R=0$ à $R=50$, la densité croît de façon linéaire. Comme, on substitue deux ions sodium de masse molaire unitaire $M=22,99$ g/mol par un ion calcium de masse molaire $40,09$ g/mol, l'effet de masse est très faible mais devrait plutôt aller dans le sens d'une diminution de la densité. La diminution du volume molaire montre qu'il y a en fait contraction du réseau des atomes d'oxygène ce qui explique l'augmentation de la densité. Ceci peut être attribué à la force de champ plus élevée de l'ion calcium par rapport au sodium, les ions Ca^{2+} exerçant ainsi une attraction plus forte sur les oxygène non pontants des régions dépolymérisées du réseau vitreux. Notons que la transformation progressive des unités BO_4 en unités BO_3 avec l'augmentation du taux de calcium (aspect abordé au paragraphe II.1.3.a.) contribue à une augmentation de V_m° (chapitre 2 §I.3.2.). Cependant, étant donné la faible teneur en bore de ces verres ($[\text{B}_2\text{O}_3]=8,94$ % molaire), cet effet n'est pas dominant puisque c'est l'évolution inverse qui est observée.

A $R=50$, une rupture de pente est observée pour les deux graphes. La démixion qui apparaît après $R=50$ est vraisemblablement à l'origine de ce phénomène. Celle-ci s'accompagne de la formation d'une phase vitreuse composée de silice quasi pure, caractérisée par une plus faible densité ($d_{\text{silice}}=2,20\text{g.cm}^{-3}$) donc un volume molaire en oxygène plus grand. La même évolution est observée sur les verres au lanthane de la série CaNaNLax avec une rupture de pente intervenant également à $R=50$, ce qui confirme le faible impact de la nature de la terre rare sur la tendance du verre à la séparation de phase (paragraphe I.1.).

I.3. Etude de la température de transition vitreuse

Les thermogrammes des verres de la série CaNaNdx sont présentés sur la figure 6. Les valeurs des températures de transitions vitreuses (T_g) mesurées à partir des courbes ATD pour les verres au néodyme et au lanthane sont données dans le tableau 1.

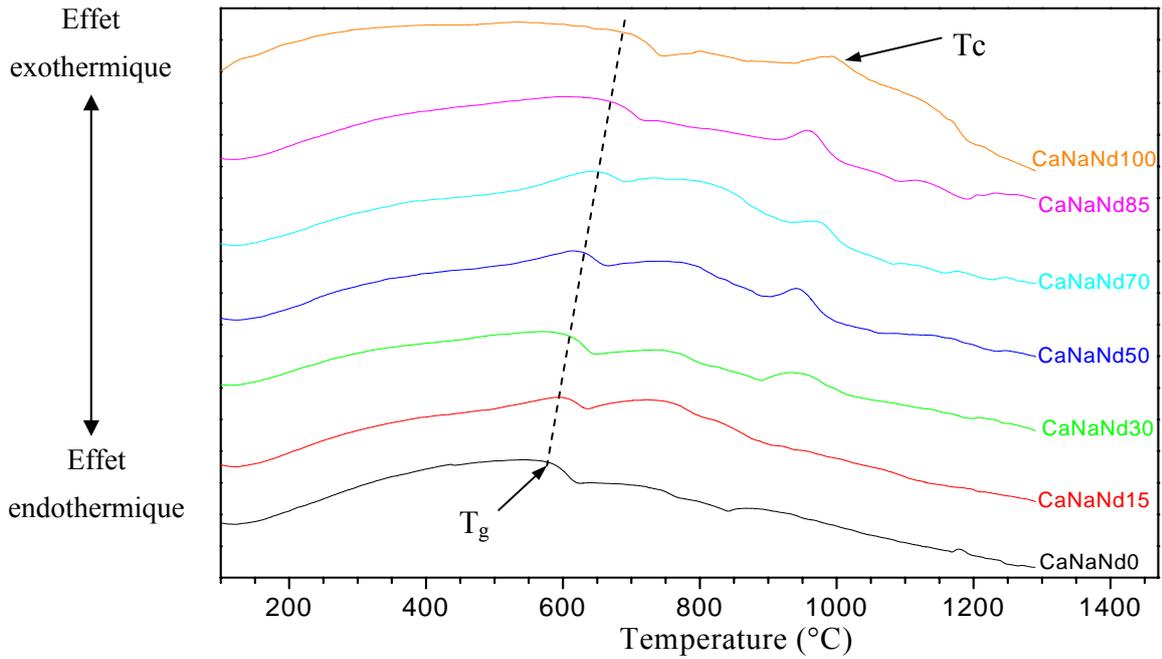


Figure 6: Evolution des thermogrammes ATD des verres de la série CaNaNdx (granulométrie 80-125 μ m, vitesse de chauffe 10 $^{\circ}$ C/min).

Valeur de R	T_g ($^{\circ}$ C) \pm 4	
	CaNaNdx	CaNaLax
R=0	584	597
R=15	608	601
R=30	609	600
R=50	630	631
R=70	659	643
R=85	671	668
R=100	708	707

Tableau 1: Valeurs de T_g des verres des séries CaNaNdx et CaNaLax déterminées par ATD.

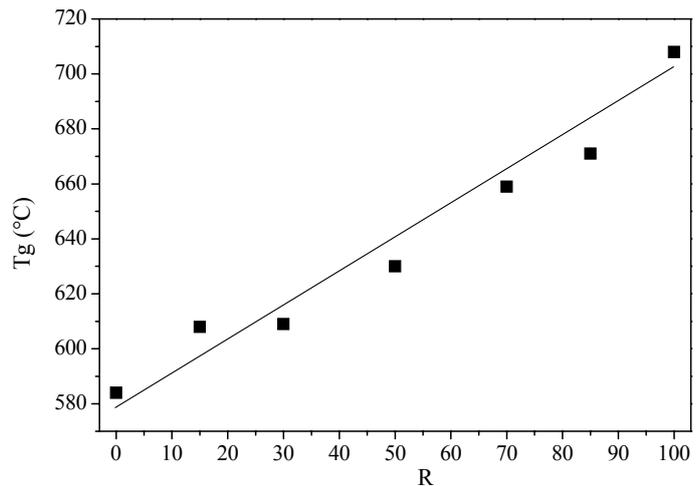


Figure 7: Evolution de la température de transition vitreuse T_g des verres de la série CaNaNdx en fonction du rapport R.

Variation de la température de transition vitreuse

La substitution du sodium par le calcium provoque une forte augmentation de la T_g (figure 7) d'environ 120 $^{\circ}$ C pour les verres au néodyme (tableau 1). Cela peut traduire à la fois une augmentation de la force moyenne des liaisons au sein du réseau vitreux et du degré de réticulation. Comme le remplacement de Na₂O par CaO s'effectue à charge constante (deux ions Na⁺ sont substitués par un ion Ca²⁺), il n'est pas attendu de variation du degré de réticulation (rapport NBO/Si constant) à la variation de la spéciation du bore près. En outre, cette dernière devrait conduire à une diminution du degré de réticulation du réseau vitreux (donc à une diminution de la T_g) lorsque R augmente puisque nous verrons au paragraphe II.1.3. que la

substitution du sodium par le calcium entraîne la transformation d'une fraction des unités BO_4 en BO_3 , processus accompagné d'un relâchement d'ions modificateurs dans le réseau silicaté. Ainsi, il semble que ce soit davantage l'augmentation de la force moyenne des liaisons qui est responsable de l'augmentation de la T_g . Ceci peut se comprendre par l'augmentation de la force de champ moyenne des ions modificateurs. En effet, la force de champ des ions Na^+ vaut $F=0,15$ ($d_{\text{Na-O}}=2,61$ Å pour Na^+ coordinence 6 [4]) et celle des ions Ca^{2+} vaut $F=0,34$ ($d_{\text{Ca-O}}=2,43$ Å pour Ca^{2+} en coordinence 6 [4]).

L'évolution linéaire de la T_g sur tout le domaine de composition est assez surprenante. En effet, pour $R>50$, nous avons montré qu'une séparation de phase verre-verre a lieu, conduisant à la formation d'une phase de silice quasi pure. En conséquence, le signal endothermique observé vers $650-700^\circ\text{C}$ pour ces échantillons correspond vraisemblablement à la T_g de la phase vitreuse appauvrie en SiO_2 (la T_g de la phase riche en SiO_2 devrait apparaître à bien plus haute température). Avec la diminution de la teneur en silice, le degré de réticulation de cette phase diminue (augmentation du rapport NBO/Si) et on aurait pu s'attendre également à une diminution de la T_g . Malgré cela, la température de transition vitreuse ne marque pas d'infléchissement dans la tendance à l'augmentation.

Enfin, notons que les températures de transition vitreuse des verres au lanthane sont proches de celles des verres au néodyme (tableau 1). L'amplitude de variation de la T_g est de 110°C pour la série CaNaLax et est donc comparable à celle de la série CaNaNdx (cf chapitre 6 §I.3. où ont été étudiés des verres contenant d'autres terres rares réparties du lanthane au lutécium).

Effet de la variation de R sur la température de cristallisation

Sur les thermogrammes des verres de la série CaNaNdx (figure 6), un pic exothermique de cristallisation (T_c), toutefois très peu marqué, est visible à partir de $R=30$. Comme cela sera confirmé dans le paragraphe IV qui traite de la cristallisation de ces verres, on s'attend donc à une plus faible tendance à la dévitrification pour les verres $R=0$ et $R=15$. Mais quoi qu'il en soit, ce type de verre possède une très faible tendance à cristalliser ce qui justifie le choix de la composition pour l'application nucléaire.

II. Structure du réseau vitreux

Après s'être intéressé à l'impact de la variation du rapport Ca/Na sur les propriétés macroscopiques, nous allons à présent analyser l'effet de la substitution du sodium par le calcium sur la structure du verre. Le réseau vitreux sera étudié par spectroscopie RMN (^{29}Si , ^{27}Al , ^{11}B , ^{23}Na) et Raman alors que l'environnement local du néodyme sera sondé par spectroscopie d'absorption optique et EXAFS.

II.1. Spectroscopie RMN

Dans ce qui suit, étant donné que le paramagnétisme du néodyme induit un élargissement des spectres RMN, seuls les verres de la série au lanthane CaNaLax seront étudiés par spectroscopie RMN. Tous les détails expérimentaux liés à cette technique spectroscopique sont détaillés dans le chapitre 3 §III.2.3.

II.1.1. RMN ^{29}Si

Intéressons-nous tout d'abord à l'évolution de la spéciation du silicium. Les spectres RMN MAS ^{29}Si des verres de la série CaNaLax se présentent sous la forme d'un signal large centré vers -90 ppm (figure 8). La présence d'atomes d'oxygène non pontants au sein du polyèdre de coordination du silicium modifie l'écrantage chimique du noyau ^{29}Si et se manifeste par l'existence de plusieurs composantes attribuées aux différentes unités SiO_4 Q^n (Q^4 vers -100 ppm ; Q^3 vers -92 ppm ; Q^2 vers -85 ppm). La présence de seconds voisins au sein de la seconde sphère de coordination perturbe également l'écrantage chimique et provoque l'apparition de nouvelles contributions. La diversité de seconds voisins possibles (Al, B, Zr) présents dans les verres étudiés dans ce chapitre rend l'extraction des proportions des différentes unités Q^n extrêmement délicate. Cependant, comme dans cette série de verres le seul paramètre variable est le rapport $R = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{NaO}])$ (les concentrations de tous les autres oxydes étant maintenues constantes), les modifications de l'allure du signal RMN ^{29}Si peuvent être attribuées à des variations de distribution des cations Ca^{2+} et Na^+ au sein du réseau vitreux (pour les verres homogènes). La discussion de ces spectres restera donc qualitative.

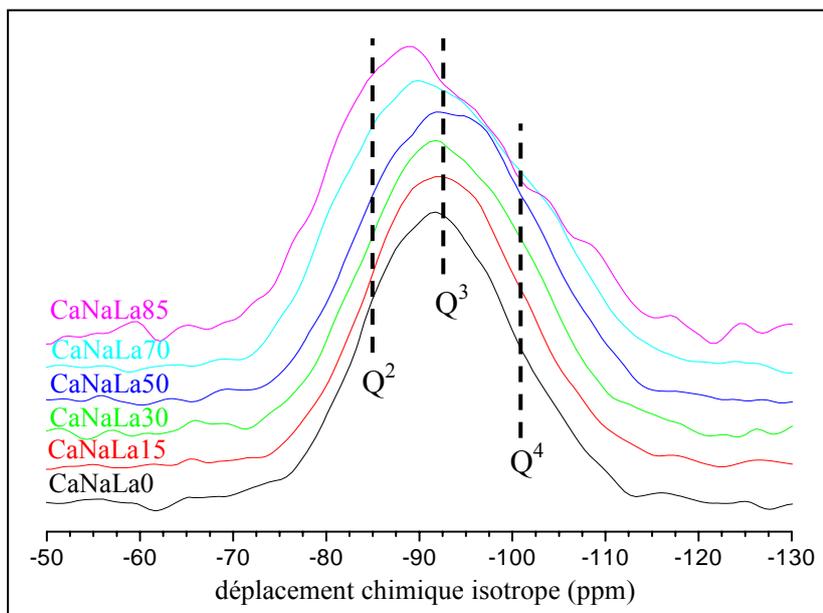


Figure 8: Spectres RMN MAS ^{29}Si des verres de la série CaNaLax. Les traits en pointillés verticaux indiquent les déplacements chimiques approximatifs auxquels sont attendues les différentes unités Q^n .

De R=0 à R=50, le signal RMN ^{29}Si s'élargit de façon légèrement asymétrique vers les faibles déplacements chimiques. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette évolution:

- D'après les travaux réalisés par Maekawa et al. [5], l'accroissement de la force de champ des ions modificateurs alcalins au sein d'un verre provoque la formation d'unités SiO_4 Q^2 et Q^4 , c'est à dire que l'équilibre suivant $2Q^3 \leftrightarrow Q^4 + Q^2$ au sein du verre en fusion (à partir duquel le verre est obtenu par trempe) est déplacé vers la droite. En supposant un effet semblable de la force de champ entre les ions modificateurs alcalins et alcalino-terreux, on s'attend donc à ce que la substitution du sodium par le calcium induise un élargissement du spectre RMN ^{29}Si .

- Dans le verre R=0 (verre sans calcium), chaque contribution Q^n ($n \leq 3$) est constituée de deux composantes associées aux unités $Q^n\text{-Na}$ et $Q^n\text{-La}$. L'introduction de calcium dans le verre ajoute de nouvelles composantes $Q^n\text{-Ca}$. Schneider et al. [6] ont étudié par spectroscopie RMN ^{29}Si des verres silicates de compositions très simples contenant différentes concentrations relatives de sodium et de calcium (CaO.SiO_2 ; $\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ et $2\text{Na}_2\text{O.CaO.3SiO}_2$). Maekawa et al. [5] ont également étudié par RMN ^{29}Si le verre de même composition mais purement sodique $\text{Na}_2\text{O.SiO}_2$. Ces études permettent de mettre en évidence la dépendance de la position des pics Q^n ($n \leq 3$) à la valeur du rapport $R = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{NaO}])$ (tableau 2). Des déplacements d'environ 7 ppm et 6,6 ppm vers les faibles déplacements chimiques ont ainsi été mesurés pour les espèces Q^3 et Q^2 respectivement lorsque R varie de 0 à 1. Dans nos verres, on s'attend donc à ce que la substitution progressive du sodium par le calcium s'accompagne d'un déplacement du spectre RMN ^{29}Si vers les plus faibles déplacements chimiques.

verres	$R = \frac{[\text{CaO}]}{([\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}])}$	$\delta_{\text{iso}} Q^3$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}} Q^2$ (ppm)
NaO.SiO_2 (a)	0	-84,8	-76,0
$2\text{Na}_2\text{O.CaO.3SiO}_2$ (b)	0,33	-85,3	-77,5
$\text{Na}_2\text{O.2CaO.3SiO}_2$ (b)	0,67	-88,5	-80,0
CaO.SiO_2 (b)	1	-91,8	-82,6

Tableau 2: Déplacements chimiques isotropes des espèces SiO_4 Q^3 et Q^2 dans des verres silicate présentant différents rapport $R = [\text{CaO}] / ([\text{CaO}] + [\text{NaO}])$. Ces données sont issues des travaux de Maekawa et al. [5] (a) et de Schneider et al. [6] (b)

- Par ailleurs, comme il sera montré dans le paragraphe II.1.3., l'augmentation du taux de calcium dans le verre s'accompagne d'une diminution de la proportion des entités BO_4 au profit des entités BO_3 (de $N_4 = 51,4\%$ pour R=0 à $N_4 = 33,7\%$ pour R=50). La proportion d'ions sodium et calcium jouant un rôle de compensateur de charge auprès des entités $[\text{BO}_4]^-$ diminue donc quand R augmente. Dans la mesure où il ne se forme pas de NBO sur les entités trigonales BO_3 ,

lorsque R augmente, l'excédent d'ions compensateurs est alors transféré dans le réseau silicaté et contribue à former davantage d'unités Q^3 et Q^2 (déplacement attendu du spectre RMN ^{29}Si vers les faibles déplacements chimiques). Cependant, cette évolution est relativement faible puisque la perte de 17,7% relatif d'unités BO_4 de R=0 à R=50 implique un transfert de seulement 1,6% molaire de Na_2O et CaO (à comparer aux 20,74% molaire de Na_2O et CaO contenus dans le verre A).

- Notons que ce changement de spéciation du bore lorsque R augmente peut intervenir à un autre niveau en ce qui concerne les spectres RMN ^{29}Si . En effet, des travaux récents de Nanba et al. [7] ont montré qu'une unité BO_4 reliée à un tétraèdre SiO_4 Q^4 contribue à l'augmentation du déplacement chimique du signal RMN ^{29}Si d'environ 20 ppm de telle sorte que le signal RMN d'un silicium Q^4 engagé dans un liaison $\text{Si-O-B}_{\text{IV}}$ coïncide avec celui d'une entité Q^3 (par contre, une liaison $\text{Si-O-B}_{\text{III}}$ modifie très peu le déplacement chimique du silicium [8]). L'effet du bore tétraédrique sur le déplacement chimique des unités SiO_4 Q^4 serait donc beaucoup plus important que celui de l'aluminium puisque pour obtenir un effet comparable, il serait nécessaire de considérer trois atomes d'aluminium en seconds voisins du silicium (cf chapitre 2 §I.5.1.). De R=0 à R=50, en faisant l'hypothèse que les BO_4 sont tous dilués dans le réseau silicaté, la transformation des unités BO_4 en unités BO_3 entraîne la transformation de 3,16% molaire de silicium $\text{Si-O-B}_{\text{IV}}$ en $\text{Si-O-B}_{\text{III}}$ (à comparer aux 61,8% molaire de SiO_2 dans le verre A). On s'attend donc à peu d'effet du changement de spéciation du bore sur le spectre RMN ^{29}Si .

A partir de R=50, une rupture est observée avec la précédente évolution (figure 8). En effet, on observe une nette dissymétrisation de l'allure du spectre RMN ^{29}Si et un élargissement vers les grands déplacements chimiques. La démixion en une phase riche en silicium (contenant principalement des unités SiO_4 Q^4) et une phase enrichit en ions modificateurs (contenant une proportion accrue d'unités SiO_4 Q^2), qui intervient à partir de R=50 (paragraphe I.1.), permet d'expliquer cette brusque évolution. Tous les effets présentés ci-dessus pour expliquer l'évolution du signal RMN ^{29}Si entre R=0 et R=50 ont également lieu entre R=50 et R=85 à ceci près que le verre résiduel s'appauvrit en silice du fait de la démixion et que les concentrations relatives en ions modificateurs et en bore augmentent, ce qui suppose une exaltation des effets sur le signal RMN.

II.1.2. RMN ^{27}Al

La RMN ^{27}Al va maintenant nous permettre de sonder l'environnement de l'aluminium, autre élément formateur de réseau. Les spectres RMN MAS ^{27}Al des verres de la série CaNaLax sont présentés figure 9. On observe un pic situé vers 55 ppm, caractéristique de l'aluminium en coordinence 4. L'allure allure fortement asymétrique de ce pic est caractéristique d'une

distribution d'interaction quadrupolaire et de déplacement chimique comme le montrent les spectres MQMAS correspondants, présentés figure 10. Ainsi, dans les verres de la série CaNaLax, l'aluminium est présent en coordination 4 uniquement. Pour le verre CaNaLa100, la dégradation de la qualité du fit du spectre MAS pourrait indiquer la présence d'aluminium en coordination 5, attendu entre 30 et 40 ppm [9], mais l'observation du spectre MQMAS de cet échantillon ne le met pas clairement en évidence (limite de détection située aux alentours de 5%). Il a été montré qu'au sein de verres du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ la proportion d'aluminium en coordination 5 demeure inférieure à 7% [10,11]. C'est pourquoi, pour les verres de la série CaNaLax, nous ne rejetons pas la possibilité d'existence d'une faible proportion d'aluminium en coordination 5, en particulier pour les verres très riches en calcium. Cependant, dans la suite de ce travail, nous considérerons que la totalité de l'aluminium est en coordination 4. La présence quasi unique d'Al(IV) est en accord avec le fait que tous les verres de cette série sont peralcalins ($([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])>[\text{Al}_2\text{O}_3]$) conformément aux résultats d'I. Bardez [12].

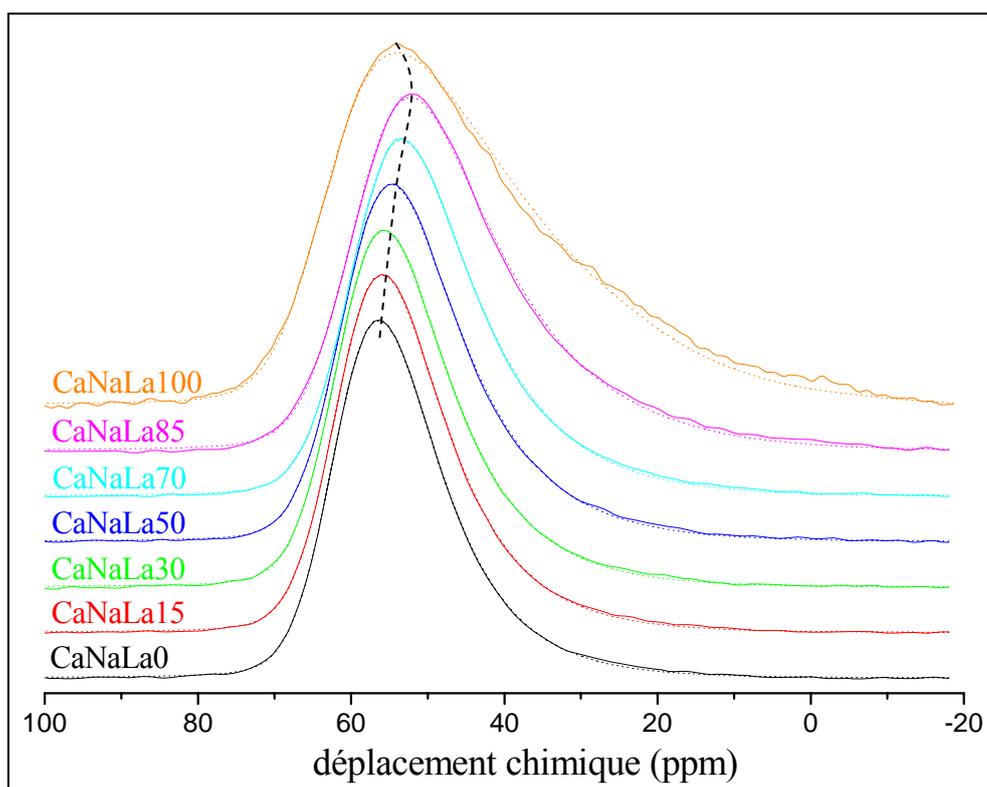


Figure 9: Spectres RMN MAS ^{27}Al expérimentaux (trait continu) et simulés (pointillés) des verres de la série CaNaLax. Les spectres ont été normalisés en intensité.

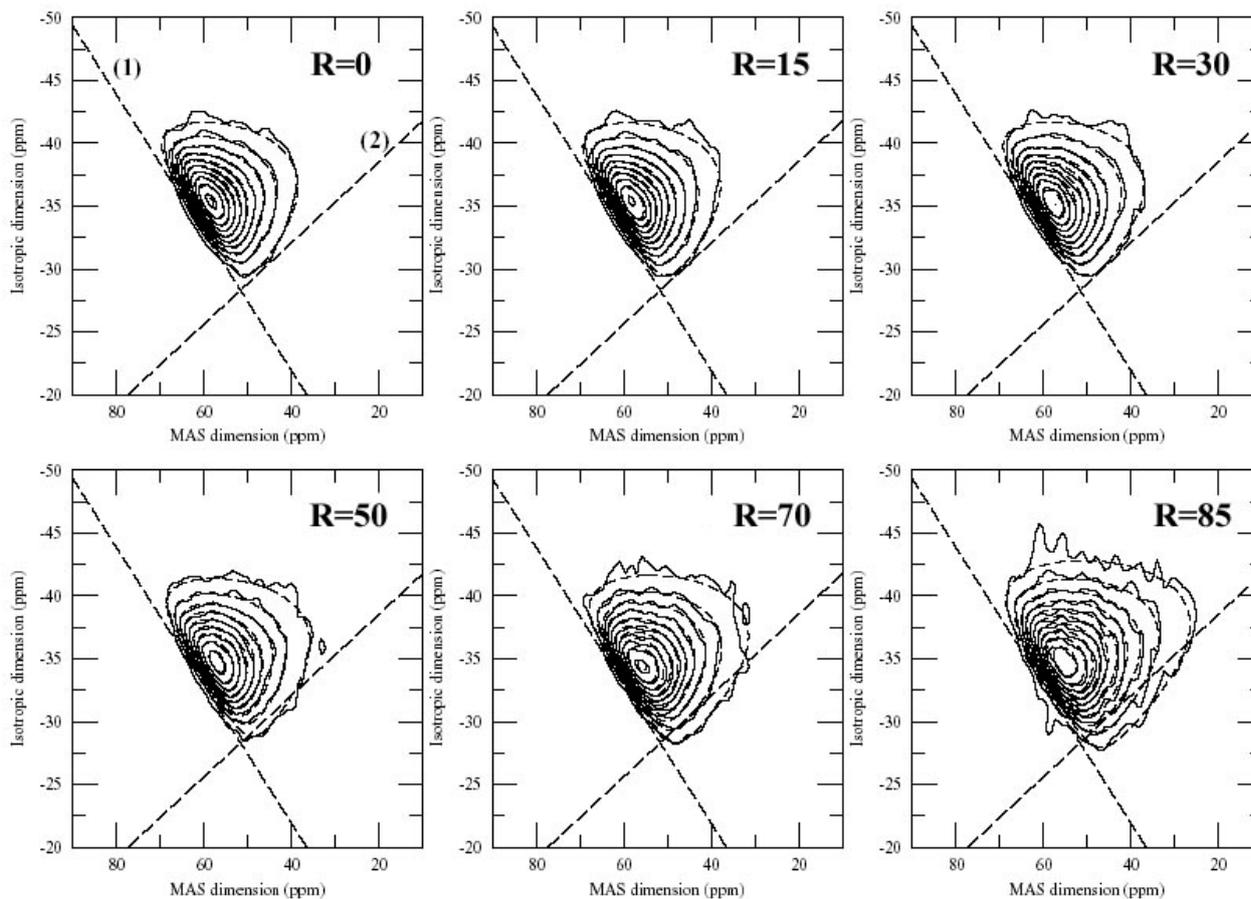


Figure 10: Spectres RMN MQMAS ^{27}Al expérimentaux (trait continu) et simulés (trait pointillé) des verres de la série CaNaLax. Les droites en pointillés donnent le déplacement du spectre à δ_{iso} variable et interaction quadrupolaire constante (1) et à déplacement quadrupolaire induit à δ_{iso} constant (2). Elles représentent donc les deux principales directions des élargissements induits par la distribution d'environnement.

Les spectres MQMAS ont été simulés en utilisant une distribution Normale (gaussienne) du déplacement chimique isotrope δ_{iso} et un modèle isotrope Gaussien (GIM) pour la distribution des paramètres d'interaction quadrupolaire C_Q et η [13,14]. En considérant une seule composante distribuée, ce modèle conduit à un très bon accord avec les données expérimentales (figure 10) et fournit un paramètre moyen pour δ_{iso} , une largeur notée g_b , et des paramètres moyens C_Q et η . Par ailleurs, le fit de spectres MAS, réalisé en utilisant le même genre de distributions mais avec une forme de signal calculée pour les expériences MAS, donne des valeurs proches de celles obtenues pour les spectres MQMAS. Ceci montre que dans le cas où un seul site d'aluminium est observé (ce qui est le cas ici), les données MAS suffisent à extraire les paramètres RMN. Les paramètres RMN du noyau ^{27}Al extraits à partir des spectres MAS pour les différents verres de la série CaNaLax sont présentés dans le tableau 3. Les évolutions du déplacement chimique isotrope δ_{iso} et de la constante de couplage quadrupolaire C_Q sont reportées sur la figure 11.

échantillons	δ_{iso} (ppm)	gb	C_Q (MHz)	η
CaNaLa0	62,1	4,2	4,5	0,6
CaNaLa15	61,9	4,3	4,6	0,6
CaNaLa30	61,8	4,4	4,7	0,6
CaNaLa50	61,3	4,4	4,9	0,6
CaNaLa70	60,1	4,6	5,0	0,6
CaNaLa85	60,3	4,9	5,6	0,6
CaNaLa100	65,0	4,9	6,8	0,6

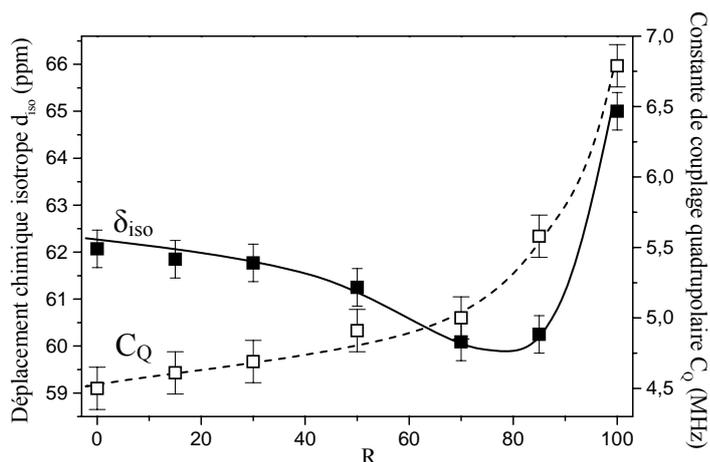


Tableau 3: Paramètres RMN ^{27}Al extraits à partir des fits des spectres MAS des verres de la série CaNaLaX : déplacement chimique isotrope δ_{iso} , distribution de déplacement chimique gb (gaussian broadening), constante de couplage quadrupolaire C_Q et paramètre d'asymétrie η .

Figure 11: Déplacement chimique isotrope δ_{iso} (carrés pleins) et constante de couplage quadrupolaire C_Q (carrés vides) extraits à partir des spectres RMN MAS ^{27}Al pour les verres de la série CaNaLaX. Les incertitudes sont estimées d'après la dispersion des valeurs obtenues entre les simulations des spectres MQMAS et MAS.

II.1.2.a. Interprétation de l'évolution du couplage quadrupolaire

La substitution du sodium par le calcium entraîne un élargissement monotone des spectres RMN MAS ^{27}Al (figure 9), que l'on peut essentiellement attribuer à l'augmentation du couplage quadrupolaire comme le met en évidence la figure 11. Entre $R=0$ et $R=70$, on relève seulement une lente augmentation du couplage quadrupolaire et à partir de $R\approx 70$ cette augmentation est beaucoup plus marquée. D'après la littérature [15], la constante de couplage quadrupolaire de l'aluminium serait liée à la distorsion du tétraèdre AlO_4 . Elle dépendrait principalement de l'angle O-Al-O (idéalement égal à $109,5^\circ$ pour un tétraèdre parfait) [16] et dans une moindre mesure de la distance Al-O. D'autres études [17] ont mis en évidence le rôle de la force de champ F de l'ion compensateur de charge de l'unité $[\text{AlO}_4]^-$ sur l'évolution de la constante de couplage quadrupolaire attribuable à une augmentation de la dissymétrisation du gradient de champ électrique autour du noyau aluminium lorsque F augmente. Lorsque $R=0$, comme le verre ne contient pas de calcium, les entités AlO_4^- ne peuvent être électriquement compensées que par les ions sodium (les ions Nd^{3+} peuvent également jouer un rôle de compensateur de charge de ces entités mais comme les verres de la série sont tous peralcalins, les ions Nd^{3+} demeurent modificateurs de réseau [18]).

L'évolution de C_Q observée sur la figure 11 tend à montrer qu'avec l'augmentation de R, l'environnement de l'aluminium n'est pas beaucoup perturbé jusqu'à $R\approx 70$. L'étude des séries de

verres à ions alcalins et ions alcalino-terreux variables (voir chapitre 5) a permis d'établir que pour le verre A (R=30), la charge négative des entités $[AlO_4]^-$ est essentiellement compensée par les ions Na^+ . L'évolution observée ici du paramètre C_Q (tout du moins entre R=0 et R=30) pourrait être donc attribuable à de légères distorsions du tétraèdre AlO_4 plutôt qu'à un changement de la nature de l'ion compensateur de charge dans son voisinage. Ces distorsions peuvent être dues aux différents phénomènes observés plus haut :

- transformation progressive des unités $[BO_4]^-$ en BO_3 (cf paragraphe II.1.3.a.)
- évolution de la proportion des différentes entités Q^n (cf paragraphe II.1.1.)
- contraction du réseau vitreux (cf paragraphe I.2.)

Pour $R < 70$, la compensation préférentielle des unités $[AlO_4]^-$ par le sodium peut se comprendre par les résultats des travaux de Cormack et Du [19] concernant la nature des atomes d'oxygène premiers voisins des ions Na^+ et Ca^{2+} au sein de verres de composition $(25-x)Na_2O-xCaO-75SiO_2$. En effet, ces auteurs montrent par dynamique moléculaire que les ions Ca^{2+} ont une tendance plus marquée que les ions Na^+ à s'entourer de NBO. Cela serait lié à la force de champ élevée de Ca^{2+} par rapport à Na^+ . Ainsi, lorsque les ions Na^+ et Ca^{2+} sont simultanément présents dans un verre, on peut penser que les ions Ca^{2+} préfèrent rester dans les zones riches en NBO plutôt que de s'associer aux atomes d'oxygène pontant des entités $[AlO_4]^-$.

A partir de $R=70$ la forte augmentation de C_Q traduit l'intervention de nouveaux phénomènes :

- substitution des ions Na^+ compensateur de charge de l'aluminium par des ions Ca^{2+} . En effet, le verre CaNaLa85 comporte 3,11 moles de Na_2O pour 3,05 moles de Al_2O_3 . Dans la situation où l'aluminium s'entoure préférentiellement d'ions Na^+ pour compenser sa charge négative, la valeur $R=85$ constitue donc le seuil théorique à partir duquel du calcium apparaîtra en position de compensateur de charge des entités AlO_4^- puisqu'au delà de cette valeur le rapport Na/Al est inférieur à 1. Cependant, compte tenu du fait que ces phénomènes de compensation de charge résultent d'équilibres chimiques au sein du liquide en fusion et que le sodium sert aussi à la compensation de charge du zirconium, du néodyme et du bore, il n'est pas surprenant qu'un peu de calcium devienne compensateur de charge de l'aluminium dès $R=70$.
- séparation de phase qui intervient après $R=50$. L'aluminium et le calcium se trouvent concentrés dans la phase appauvrie en silicium, ce qui augmente la probabilité que les entités $[AlO_4]^-$ soient compensées par les ions Ca^{2+} .

II.1.2.b. Interprétation de l'évolution du déplacement chimique isotrope

Le déplacement chimique isotrope de l'aluminium évolue également avec la variation du rapport Ca/Na mais sa variation n'est pas monotone: δ_{iso} diminue lentement de $R=0$ à $R=70$ puis se met à augmenter fortement de $R=70$ à $R=100$ (figure 11). D'après la littérature [20], le déplacement chimique isotrope, serait sensible à la valeur de l'angle $Al-O-Si$ (noté α) et des corrélations linéaires ont pu être établies entre δ_{iso} et α . Ainsi, en compilant un certain nombre de

données bibliographiques concernant des minéraux aluminosilicatés, Angeli [21] en a déduit la relation suivante : $\delta_{\text{iso}}(\text{Al}) = -0,508 \alpha + 133,7$. De $R=0$ à $R=70$, la diminution de δ_{iso} serait donc due à une légère ouverture de l'angle Al-O-Si (pour $R=0$, la relation ci-dessus donne $\alpha=141,0^\circ$ et pour $R=70$, on obtient $\alpha=144,9^\circ$). A partir de $R=70$, l'inversion de tendance tendrait à indiquer que l'angle α se mettrait à diminuer fortement jusque $\alpha=135,2^\circ$ pour $R=100$. Comme cette inversion coïncide avec l'arrivée de calcium en position de compensateur de charge des entités $[\text{AlO}_4]^-$ (voir paragraphe II.1.2.a.), celle-ci pourrait être due à l'action des ions Ca^{2+} , de force de champ plus élevée que les ions Na^+ , qui contraindraient davantage le réseau vitreux en refermant l'angle α d'interconnexion des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (figure 12).

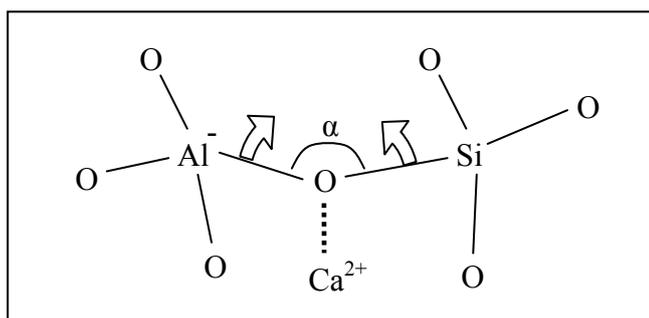


Figure 12: Représentation schématique de l'action des ions Ca^{2+} sur l'angle d'interconnexion des tétraèdres AlO_4 et SiO_4 .

Pour ce qui est de la variation de δ_{iso} , il ne faut pas négliger de considérer l'impact de la séparation de phase qui entre en jeu entre $R=50$ et $R=70$. En effet, celle-ci induit des variations de composition relativement importantes de la phase appauvrie en silicium qui contient l'aluminium et des effets peuvent se faire ressentir au niveau de l'environnement de l'aluminium. Par exemple, la diminution du taux de silice dans l'une des phases entraîne une augmentation de la probabilité de trouver du bore dans l'environnement de l'aluminium, ce qui peut agir sur δ_{iso} . Notons également que des travaux récents [11] mettent en évidence l'influence de la nature des seconds voisins de l'aluminium (Si ou Al) sur la valeur du déplacement chimique isotrope (δ_{iso} augmenterait ainsi lorsque le nombre de seconds voisins silicium diminue). Cependant, étant donné la très faible proportion d'aluminium dans nos verre ($[\text{Al}_2\text{O}_3]=3,1\%\text{mol.}$) comparée à celle du silicium ($[\text{SiO}_2]=61,8\%\text{mol.}$), il est peu probable que cet effet ait une importance significative.

II.1.3. RMN ^{11}B

Examinons à présent le cas de du bore. Les spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série CaNaLax sont présentés figure 13. Chaque spectre est composé d'un signal symétrique centré autour de 0 ppm qui correspond aux unités tétraédriques BO_4 et d'un signal asymétrique situé autour de 10 ppm qui correspond aux unités trigonales BO_3 . Une forte variation des proportions relatives de ces deux espèces de bore est mise en évidence lors de la substitution progressive du

sodium par le calcium. Afin d'extraire d'une part les proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 et d'autre part leurs paramètres RMN, les différents spectres RMN ont été déconvolués (les résultats sont présentés plus loin).

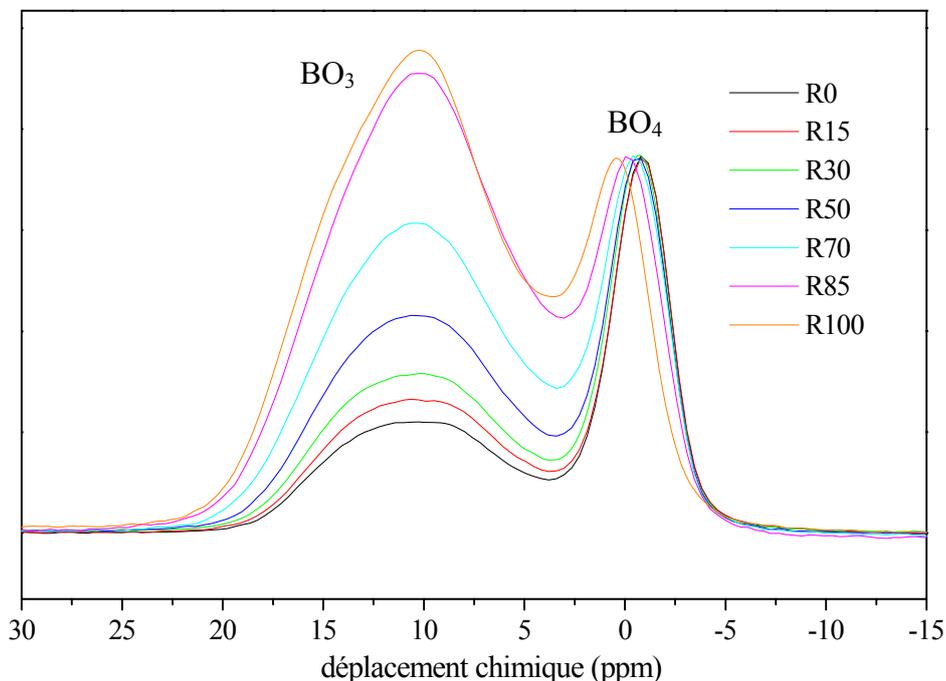


Figure 13: Spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série CaNaLax, normalisés à l'intensité de la composante BO_4 .

Dans un premier temps, intéressons-nous au spectre RMN MQMAS du verre CaNaLa30 (figure 14) dont la simulation nous a permis de définir un jeu de paramètres pour déconvoluer les spectres RMN MAS.

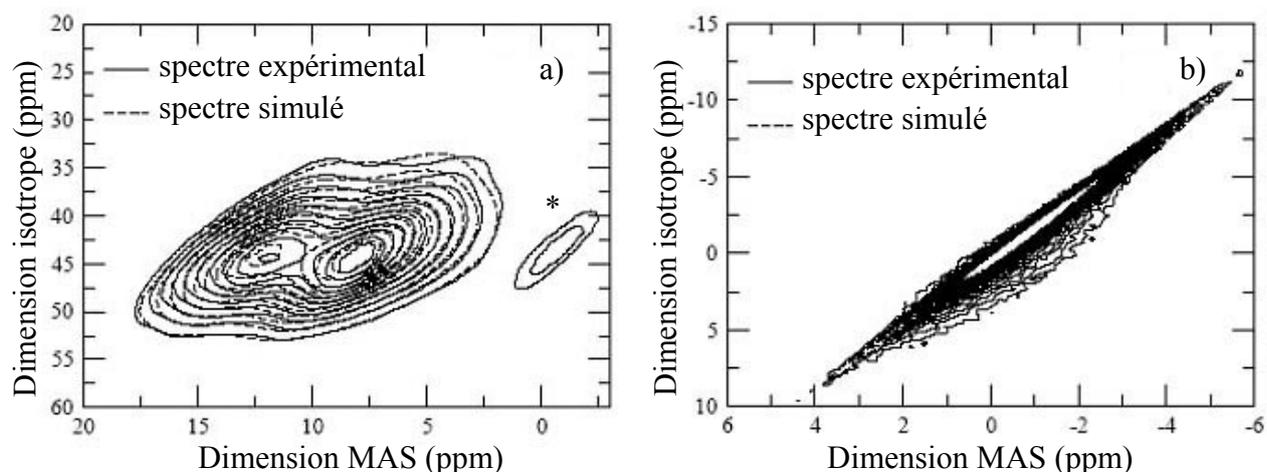


Figure 14: Spectres RMN MQMAS ^{11}B expérimentaux et simulés du verre A. La région des BO_3 est présentée en a) et la région des BO_4 en b). (*) indique un signal BO_4 dû à une bande de rotation.

Afin de rendre compte de la contribution BO_4 du spectre MQMAS (figure 14b), une seule composante suffit. Le modèle retenu est similaire à celui utilisé pour simuler les entités AlO_4 et conduit à une simulation de bonne qualité. La composante BO_4 obtenue est caractérisée par des valeurs moyennes $C_Q=0,35\text{MHz}$ et $\eta=0,6$. Une distribution gaussienne de déplacement chimique isotrope, convoluée par une lorentzienne a été utilisée pour la simulation. Cette dernière traduit l'élargissement induit par le paramagnétisme de la faible quantité de néodyme dans nos verres (0,15% molaire). Le spectre MQMAS montre que la contribution dominante à la largeur du pic BO_4 dans les spectres MAS est la distribution de δ_{iso} . Par conséquent, pour simuler les spectres MAS, un profil quadrupolaire au second ordre, convoluée à la fois par une gaussienne et une lorentzienne a été employée et conduit à un très bon accord avec les données expérimentales (figure 15). Notons que certaines études [22,17,], portant sur des verres contenant environ 17% molaire de B_2O_3 , mettent en évidence l'existence de deux contributions BO_4 située à 0 ppm et -2 ppm et attribuées respectivement, selon Stebbins et al. [23], à des environnements de type danburite (BO_4 entouré de 1 bore et de 3 silicium) et reedmergnerite (BO_4 entouré de 4 silicium). Dans nos verres, dont la teneur en B_2O_3 est bien inférieure (8.9% molaire), le bore est vraisemblablement dilué dans le réseau vitreux, ce qui explique que l'on n'observe qu'un seul site BO_4 .

En ce qui concerne les unités BO_3 , le spectre MQMAS (figure 14a) révèle une large distribution de δ_{iso} mais également, dans une moindre mesure, de C_Q et η . La simulation de la composante BO_3 du spectre MQMAS a été réalisée en considérant deux sites avec des distributions gaussiennes non corrélées de δ_{iso} et C_Q . Les paramètres obtenues pour le premier site ($\text{BO}_3(1)$) sont $C_Q=2,55\text{ MHz}$, $\eta=0,35$ et $\delta_{\text{iso}}=17\text{ ppm}$ et pour le second site ($\text{BO}_3(2)$) $C_Q=2,4\text{ MHz}$, $\eta=0,27$ et $\delta_{\text{iso}}=14\text{ ppm}$.

La simulation du spectre MQMAS ^{11}B du verre CaNaLa30 nous a ainsi permis de déterminer les paramètres RMN des unités BO_3 et BO_4 présentes dans ce verre qui nous ont ensuite servi de valeurs initiales pour simuler les spectres MAS des autres verres de la série CaNaLax. Cependant, la déconvolution des spectres MAS n'est pas univoque et nous avons autorisé de légères variations des paramètres pour déconvoluer au mieux les spectres MAS et quantifier la contribution des unités BO_3 et BO_4 , ce qui peut expliquer les légers écarts observés entre les simulations des spectres MQMAS et MAS du verre CaNaLa30. La figure 15 présente la déconvolution du spectre RMN MAS du verre A avec les différentes contributions utilisées. Le tableau 4 contient les paramètres RMN des différentes unités obtenus à l'issue de la déconvolution des spectres MAS des verres de la série CaNaLax, ainsi que leurs proportions relatives.

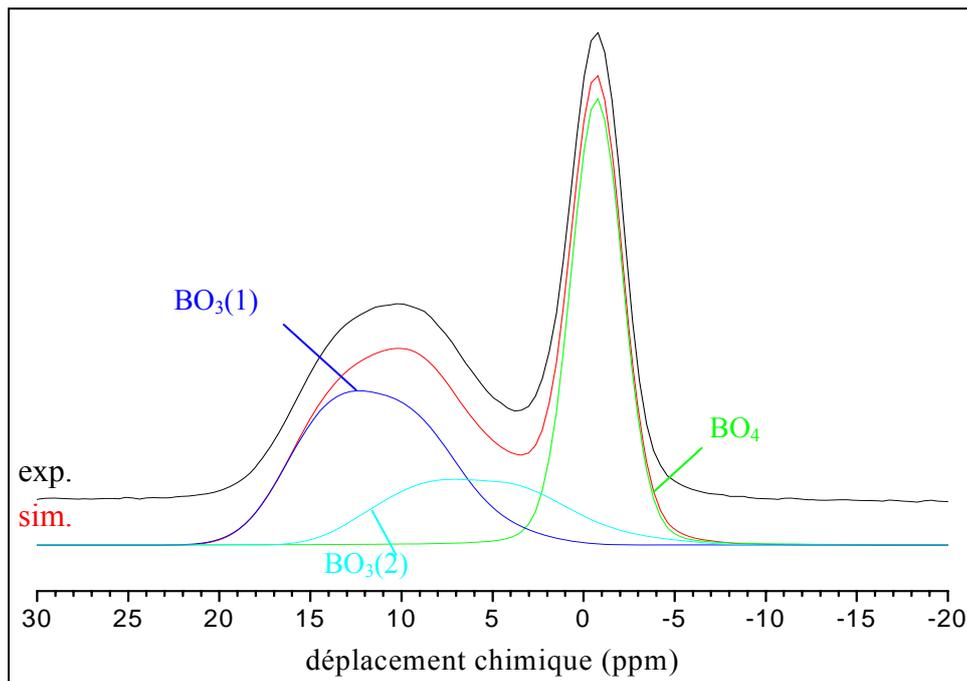


Figure 15: Spectre RMN MAS ^{11}B expérimental du verre A et sa simulation avec les différentes composantes utilisées (une composante BO_4^- et deux composantes BO_3).

verres	BO_4				$\text{BO}_3(1)$				$\text{BO}_3(2)$			
	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η
CaNaLa0	51,4	-0,64	0,35	0,6	31,8	17,6	2,5	0,25	16,8	14,0	2,8	0,37
CaNaLa15	46,6	-0,66	0,35	0,6	35,5	17,7	2,5	0,33	17,8	14,0	2,8	0,38
CaNaLa30	41,6	-0,53	0,35	0,6	38,6	17,8	2,5	0,34	19,8	14,0	2,8	0,45
CaNaLa50	33,7	-0,49	0,35	0,6	45,5	18,0	2,5	0,43	20,8	14,0	2,8	0,47
CaNaLa70	25,5	-0,38	0,35	0,6	48,2	18,4	2,5	0,49	26,3	14,0	2,8	0,44
CaNaLa85	18,7	-0,14	0,35	0,6	49,4	18,8	2,6	0,46	31,9	14,2	2,7	0,34
CaNaLa100	17,5	0,36	0,35	0,6	54,6	19,0	2,6	0,46	27,8	14,0	2,8	0,34

Tableau 4: Pourcentages relatifs des différentes unités BO_3 et BO_4 et paramètres RMN obtenus par simulation des spectres MAS des verres de la série CaNaLax.

II.1.3.a. Discussion sur l'attribution des deux contributions BO_3

A ce stade de l'étude, il est difficile à dire si deux espèces de BO_3 sont effectivement présentes pour le verre CaNaLa30 ou si ces deux composantes reflètent une distribution plus complexe (par exemple une distribution comportant des corrélations entre les paramètres RMN). Supposons qu'il y ait réellement deux contributions comme observé le plus souvent dans la littérature. Suivant la composition du verre, c'est-à-dire la position du système par rapport au

modèle de Bray (voir chapitre 2 §I.4.), plusieurs types de sites ont été décrits. Lorsqu'aucun oxygène non pontant n'est attendu sur le bore (i.e. à teneur modérée en ions modificateurs, c'est-à-dire $R < R_{D1}$) les deux composantes sont généralement attribuées aux unités BO_3 « ring » (entités BO_3 agencées sous forme d'anneaux boroxol) et « non ring » (entités BO_3 diluées dans le réseau vitreux) [22,17,23]. Lorsque la teneur en ions modificateurs est plus importante (théoriquement $R > R_{D1} = 0,5 + K/4$ selon le modèle de Bray), on rencontre des espèces BO_3 symétriques (atome de bore lié à trois oxygène pontants) et non symétriques (atome de bore lié à un ou deux oxygène non pontants) [9,24,25,26,27,28]. Les paramètres RMN caractérisant chacune de ces unités sont répertoriés dans le tableau 5. Le paramètre d'asymétrie η permet de distinguer les unités BO_3 asymétriques (η élevé) des unités BO_3 symétriques (η faible). En ce qui concerne les unités BO_3 ring et non ring, elles sont toutes deux caractérisées par une valeur η proche de 0,2.

BO_3	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η
ring	17,3-17,5 ^a	2,65 ^a	0,2 ^a
non ring	12,9-14,4 ^a	2,55 ^a	0,2 ^a
symétrique	18,5-18,7 ^b	2,5 ^b	0,2 ^b
	17 ^c	2,5 ^c	0 ^c
	18,3-18,8 ^d	2,5 ^d	0-0,1 ^d
non symétrique	16,3-16,4 ^b	2,5 ^b	0,6-0,7 ^b
	14 ^c	2,7 ^c	0,5 ^c
	14,0 ^d	2,8 ^d	0,3-0,2 ^d

Tableau 5: Paramètres RMN des différentes unités BO_3 présentées dans la littérature selon a : Du et al. [23]; b : Stebbins et al. [24] ; c : Bunker et Tallant [25] ; d : Angeli et al. [28].

Dans notre cas, les valeurs de η (et également de δ_{iso}) ne permettent pas de se prononcer sur la nature des deux composantes BO_3 observées. L'application du modèle de Bray à notre système (voir paragraphe II.1.3.c) tend à montrer que nos verres se situent dans un domaine de composition où les NBOs ne sont pas attendus sur les unités BO_3 . Il est bien évidemment entendu que ces calculs sont théoriques et qu'en pratique les limites sont plus souples (i.e. des NBOs peuvent apparaître sur les BO_3 avant le seuil théorique R_{D1}). Ceci dit, la proportion en unités $BO_3(2)$ semble bien trop importante pour que ce site puisse être attribué à des BO_3 non symétriques. Ainsi, les deux composantes BO_3 observées correspondraient plutôt à des BO_3 ring et non ring. L'évolution des proportions relatives des deux unités BO_3 , calculées pour la détermination du rapport BO_4/BO_3 , ne sera pas discutée dans la suite de ce travail.

II.1.3.b. Variation des pourcentages relatifs des unités BO_4 et BO_3

Comme le montre le tableau 4, la proportion d'unités BO_4 (N_4) décroît fortement avec la substitution du sodium par le calcium ($N_4=51,4\%$ pour $R=0$ et $N_4=17,5\%$ pour $R=100$) ce qui tend à montrer qu'en présence de sodium et de calcium les unités BO_4^- sont préférentiellement compensées par le sodium. En observant la figure 16, dans laquelle a été reportée l'évolution de N_4 en fonction de R , trois domaines peuvent être distingués:

- Entre $R=0$ et $R=50$ (domaine homogène), le pourcentage d'unités BO_4 diminue linéairement avec R . Ces résultats sont en accord avec des travaux récents de Du et Stebbins [29], portant sur des verres de type aluminoborosilicate, dont la composition $20M_{2/n}^{n+}O \cdot 8Al_2O_3 \cdot 7B_2O_3 \cdot 65SiO_2$ ($M=K, Ca$) se rapproche de celle du verre A, qui ont montré que l'augmentation de la force de champ de l'ion modificateur (remplacement total du potassium par le calcium dans la composition) promeut dans ce verre la formation de NBOs conjointement à la transformation des unités BO_4 en unités BO_3 ($N_4=63,2\%$ pour le verre contenant K^+ et $N_4=12,7\%$ pour le verre avec Ca^{2+}).

- Vers $R=50$, une rupture de pente apparaît et la décroissance de N_4 est alors sensiblement plus marquée, ce qui tend à montrer l'intervention d'un autre phénomène en plus de la préférence de $[BO_4]^-$ pour la compensation de charge par Na^+ . Comme nous l'avons vu plus haut (paragraphe I.1.), une démixion intervient entre $R=50$ et $R=70$. Celle-ci conduit à la formation d'une phase enrichie en SiO_2 et d'une autre phase appauvrie en SiO_2 mais enrichie en tous les autres oxydes et en particulier le bore et les ions modificateurs (cf diagramme de phase SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O présenté chapitre 2 §I.3.2.). Or d'après les résultats de Dell et Bray (voir chapitre 2 §I.4.), portant sur le système simple SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O , une diminution du rapport $K=[SiO_2]/[B_2O_3]$ s'accompagne d'une décroissance de N_4 .

- Pour $R>85$, le pourcentage de BO_4 ne diminue que très peu avec R (domaine de saturation). Comme nous l'avons montré dans le paragraphe II.1.2., la faible quantité de sodium disponible dans le système à partir de $R=85$ contribue essentiellement à la compensation de charge des unités AlO_4^- . Donc à partir de $R=85$, les unités $[BO_4]^-$ sont essentiellement compensées par les ions Ca^{2+} . L'environnement des entités $[BO_4]^-$ ne change donc plus entre $R=85$ et $R=100$. La faible diminution de N_4 pourrait être un effet induit par la démixion comme expliqué précédemment.

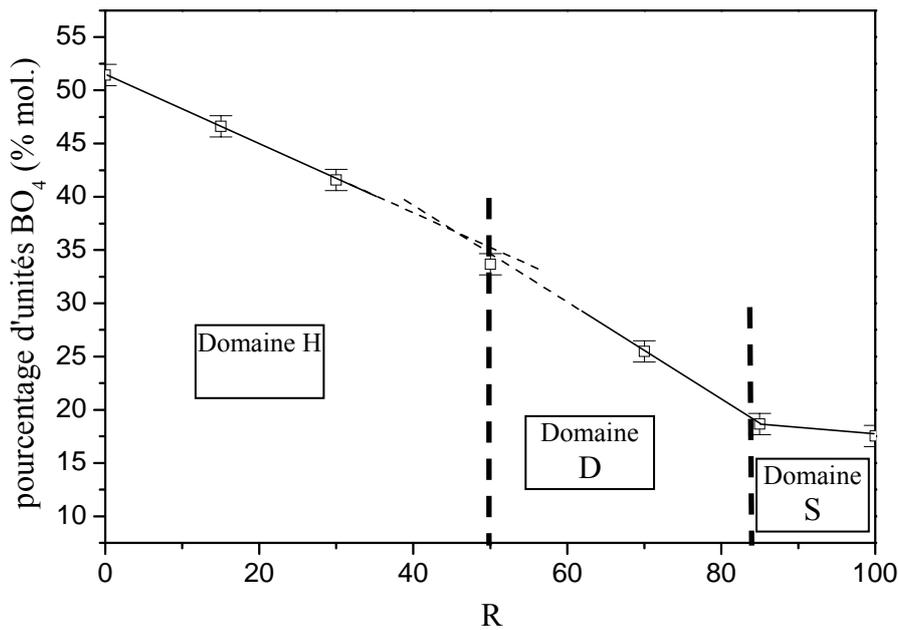


Figure 16: Variation du pourcentage relatif d'unités tétraédriques [BO₄]⁻ en fonction du rapport $R=[CaO]/([CaO]+[NaO])$. On distingue trois domaines de composition: le domaine H (verre homogène), le domaine D (existence de démixion) et le domaine S (verres démixés présentant une saturation du pourcentage en unités [BO₄]⁻).

II.1.3.c. Comparaison de nos résultats au modèle de Bray

Dans les verres de borosilicates alcalins, le modèle de Bray [30,31] permet de calculer la fraction N_4 d'unités BO₄ selon la fraction d'alcalins (et en particulier de sodium) incorporés dans le verre (voir chapitre 2 §I.4.). Notons que dans ce modèle, il n'y a pas d'ions alcalino-terreux dans la composition. Tous les verres de la série CaNaLa_x contiennent 20,74% molaire d'ions modificateurs (Na₂O et CaO). Un premier calcul de N_4 (tableau 6) est réalisé en tenant compte de la teneur globale des deux ions modificateurs (ce qui revient à considérer le verre R=0 qui ne contient que du sodium) diminuée de la concentration d'alumine ($[Na_2O]+[CaO]-[Al_2O_3]=17,69\%$). On obtient une valeur très éloignée de la valeur expérimentale. Notons qu'une étude récente réalisée par Angeli et al. [32] a montré que ce modèle pouvait correctement rendre compte de la proportion d'unités BO₄ à condition de considérer une compensation des unités [BO₄]⁻ par le sodium exclusivement (cette étude portait sur un verre borosilicate). Le modèle de Bray modifié par Stebbins [29] pour les verres aluminoborosilicate corrige légèrement la valeur de N_4 mais un trop grand écart subsiste entre la prédiction et l'expérience.

Modèle utilisé	R	K	R _{max}	R _{D1}	N ₄ calculé (%)
Bray	1,98	6,91	0,93	2,23	93
Bray modifié par Stebbins	1,73	5,16	0,82	1,79	82

Tableau 6: Calculs du pourcentage N_4 d'unités [BO₄]⁻ en utilisant différentes variations du modèle de Bray. Ces valeurs sont à comparer à la valeur de N_4 déterminée par RMN pour le verre CaNaLa0 ($N_{4exp}[R0]=51,4\%$).

En plus de l'aluminium, les verres CaNaLax contiennent également du zirconium ($[\text{ZrO}_2]=1,94\%$ molaire) et des terres rares ($[\text{TR}_2\text{O}_3]=3,56\%$ molaire) constituées essentiellement par du lanthane. Le zirconium est vraisemblablement présent en coordinence six [33,34,35] et nécessite en moyenne deux ions sodium pour compenser l'excès de charge négative portée par l'octaèdre ZrO_6 . Une autre étude, non présentée dans ce manuscrit, montre que la suppression du zirconium de la composition du verre A entraîne une augmentation de N_4 de 5% environ. D'après les résultats d'EXAFS au seuil L_{III} du néodyme (cf paragraphe III.2.), il semble que le néodyme des verres CaNaNdx s'insère dans des zones dépolymérisées du réseau silicaté et se présente sous la coordinence moyenne de sept. La suppression de la totalité de la terre rare du verre A entraîne quant à elle une augmentation de N_4 d'environ 17% [18]. Pour tenir compte à la fois de la présence de zirconium et de terre rare, il faut appliquer une correction de $5+17=22\%$ ce qui nous amène à la valeur $N_4=60\%$ qui se rapproche de la valeur expérimentale. Une erreur de 8,6% sur la proportion de BO_4 subsiste. Elle peut être imputable au fait que les valeurs correctives ont été obtenues à partir de simplifications de composition effectuées sur le verre A qui contient à la fois du sodium et du calcium. De façon idéale, il aurait fallu réaliser ces simplifications sur le verre $R=0$ pour s'affranchir des effets de compensation préférentielle.

II.1.3.d. Interprétation en terme d'équilibre chimique

Contrairement à l'aluminium qui demeure majoritairement en coordinence 4 malgré le changement de nature des ions modificateurs, le bore quant à lui passe progressivement de la coordinence 4 à la coordinence 3 au fur et à mesure que le verre s'enrichit en calcium (transformation non quantitative avec le taux de substitution). Yamashita et al. [36] ont étudié des verres aluminoborosilicates contenant des cations monovalents ou divalents et ont interprété les variations de la proportion des unités BO_4 en terme d'équilibre chimique entre les espèces $\text{Si}(\text{Q}^n)$, BO_4 et BO_3 . Ces auteurs ont notamment caractérisé l'équilibre $\text{BO}_4 + \text{Q}^4 \leftrightarrow \text{BO}_3 + \text{Q}^3$ par une constante d'équilibre apparente dépendant de la nature de l'ion modificateur. Malheureusement, pour les verres de la série CaNaLax, il n'a pas été possible de calculer ces constantes à cause de l'impossibilité d'évaluer correctement les proportions des unités SiO_4 Q^n à partir des spectres RMN ^{29}Si . Cependant, la réactivité des ions Na^+ et Ca^{2+} vis à vis de l'équilibre $\text{BO}_4 + \text{Q}^4 \leftrightarrow \text{BO}_3 + \text{Q}^3$ est en accord avec le classement des cations établi par Yamashita et al., qui montre que les associations ($\text{NBO}; \text{Ca}^{2+}$) et ($\text{BO}_4^-; \text{Na}^+$) sont plus favorables énergétiquement que les associations ($\text{NBO}; \text{Na}^+$) et ($\text{BO}_4^-; \text{Ca}^{2+}$).

II.1.3.e. Analyse de la variation de δ_{iso} en fonction de R

La figure 17 présente la variation du déplacement chimique isotrope δ_{iso} des unités $[BO_4]^-$ en fonction du rapport R. Entre R=0 et R=50, δ_{iso} augmente légèrement. Dans cette région (domaine H de la figure 16), nous avons vu que le verre est homogène et que les unités $[BO_4]^-$ se transforment progressivement en unités BO_3 lorsque R augmente. Contrairement aux entités AlO_4^- dont la charge négative est majoritairement compensée par les ions sodium dans ce domaine de composition, les unités $[BO_4]^-$ sont progressivement compensées par des ions Ca^{2+} . L'augmentation de δ_{iso} semble donc pouvoir s'interpréter par l'arrivée progressive du calcium dans l'environnement des unités $[BO_4]^-$ à la place des ions Na^+ dont la quantité totale diminue dans le verre. Les verres $20M_{2/n}^{n+}O \cdot 8Al_2O_3 \cdot 7B_2O_3 \cdot 65SiO_2$ (M=K, Ca) étudiés par Du et Stebbins [29] montrent également que le remplacement du potassium par le calcium entraîne une augmentation de δ_{iso} . D'une façon générale, il semble donc que l'augmentation de la force de champ de l'ion compensateur de charge des unités $[BO_4]^-$ entraîne une augmentation de déplacement chimique isotrope des BO_4 concernés.

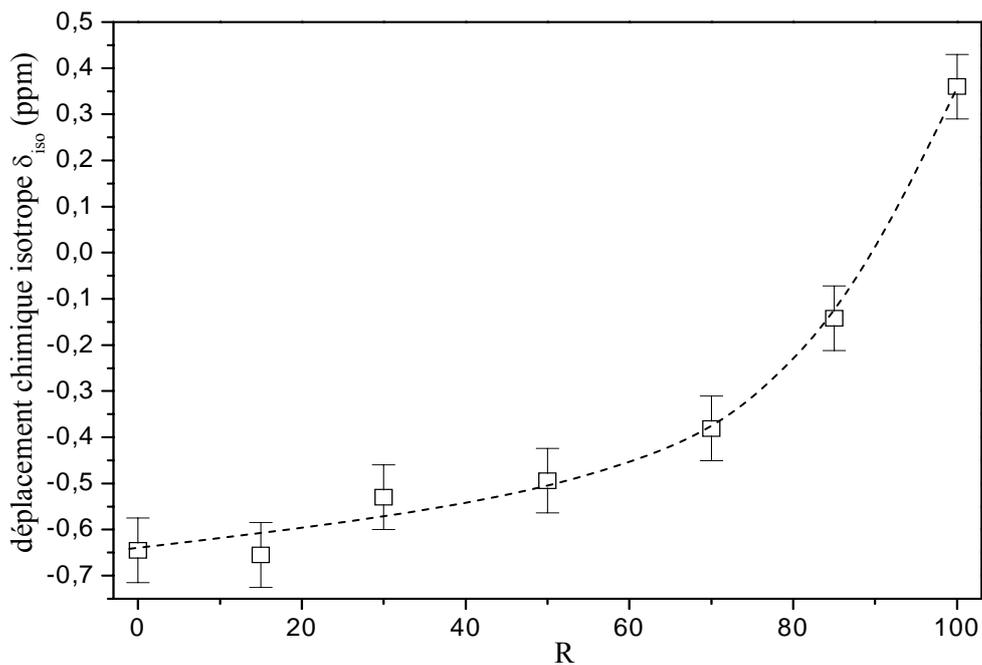


Figure 17: Variation du déplacement chimique isotrope δ_{iso} des unités $[BO_4]^-$ en fonction du rapport $R=[CaO]/([CaO]+[NaO])$.

Un spectre RMN MAS ^{11}B a été enregistré sur un verre industriel (verre E, utilisé pour réaliser des fibres de renforcement) de composition $54,6SiO_2-14,1Al_2O_3-6,5B_2O_3-23,20CaO$ (et 1,6% d'éléments divers). Ce verre présente des teneurs en SiO_2 et B_2O_3 relativement proches de celles du verre A. Le fit du spectre de ce verre donne $\delta_{iso}=-0,11$ ppm. Cette valeur caractérise des unités BO_4 compensée par des ions Ca^{2+} . Le δ_{iso} du verre E est comparable au δ_{iso} du verre CaNaLa85. Ceci confirme qu'à R=85, les unités $[BO_4]^-$ sont compensées essentiellement par le

calcium, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus jusqu'à présent. Cependant, comment expliquer alors l'augmentation importante du δ_{iso} observé entre R=85 et R=100 alors que la nature des ions compensateurs du bore n'évolue plus après R=85? Les travaux de Van Wüllen et al. [37] et de Kroeker et Stebbins [38] permettent de proposer une explication à cette évolution. Ces auteurs proposent en effet que chaque connection d'une unité BO_3 à une unité $[\text{BO}_4]^-$ entraîne un accroissement du déplacement chimique isotrope des unités $[\text{BO}_4]^-$ d'environ 0,5 ppm et que chaque connexion d'un tétraèdre SiO_4 à une unité BO_4 provoque une décroissance de ce même δ_{iso} d'environ 0,5 ppm. Ces deux effets peuvent intervenir dans l'interprétation de la variation de δ_{iso} . La formation progressive d'unités BO_3 au cours de la substitution de Na^+ par Ca^{2+} pourrait contribuer à l'augmentation de δ_{iso} à condition de considérer des connexions directes entre tétraèdres BO_4 et triangles BO_3 . Jusqu'à présent, en se basant sur la faible proportion de B_2O_3 dans le verre, nous avons plutôt considéré que le bore se trouvait dilué dans le réseau vitreux sous forme d'unités reedmergnerite. Ce type de connexion est donc faiblement probable. De plus, pour $R \geq 85$, la proportion d'unités $[\text{BO}_4]^-$ (et donc de triangles BO_3) n'évolue presque plus (figure 16) alors que δ_{iso} présente une forte augmentation (figure 17). La seule contribution des unités BO_3 à l'augmentation de δ_{iso} n'est donc pas dominante dans ces verres. Par contre, à partir de R=50 l'appauvrissement progressif en silice due à l'intervention de la séparation de phase peut contribuer à cette hausse du δ_{iso} des BO_4 dès R=50 (perte de connexions entre BO_4 et SiO_4 et remplacement éventuel par des connexions entre BO_4 et BO_3).

II.1.4. RMN ^{23}Na

Dans les paragraphes précédents, nous avons suivi l'évolution des éléments constitutifs du réseau vitreux (Si, Al, B). Intéressons-nous maintenant à l'évolution de la distribution des ions Na^+ au sein du réseau en fonction de R. Les spectres RMN MAS ^{23}Na normalisés des verres de la série CaNaLax sont présentés à la figure 18a. On note un déplacement significatif de la position du pic RMN MAS vers les bas déplacements chimiques à mesure que R augmente. Ce déplacement est mis en évidence de façon encore plus frappante sur les spectres MQMAS (figure 18b). Cela montre donc que l'environnement moyen des ions Na^+ au sein du réseau vitreux évolue nettement pour les différents verres de la série.

Les paramètres RMN extraits à partir de la simulation des spectres RMN MAS des verres de la série CaNaLax (sauf bien sûr le verre pour lequel R=100 qui ne contient pas de sodium) sont présentés dans le tableau 7. Il apparaît clairement que les variations observées sur les spectres RMN sont dues à la diminution à la fois du déplacement chimique isotrope δ_{iso} du sodium et de la constante de couplage quadrupolaire C_Q lorsque R augmente.

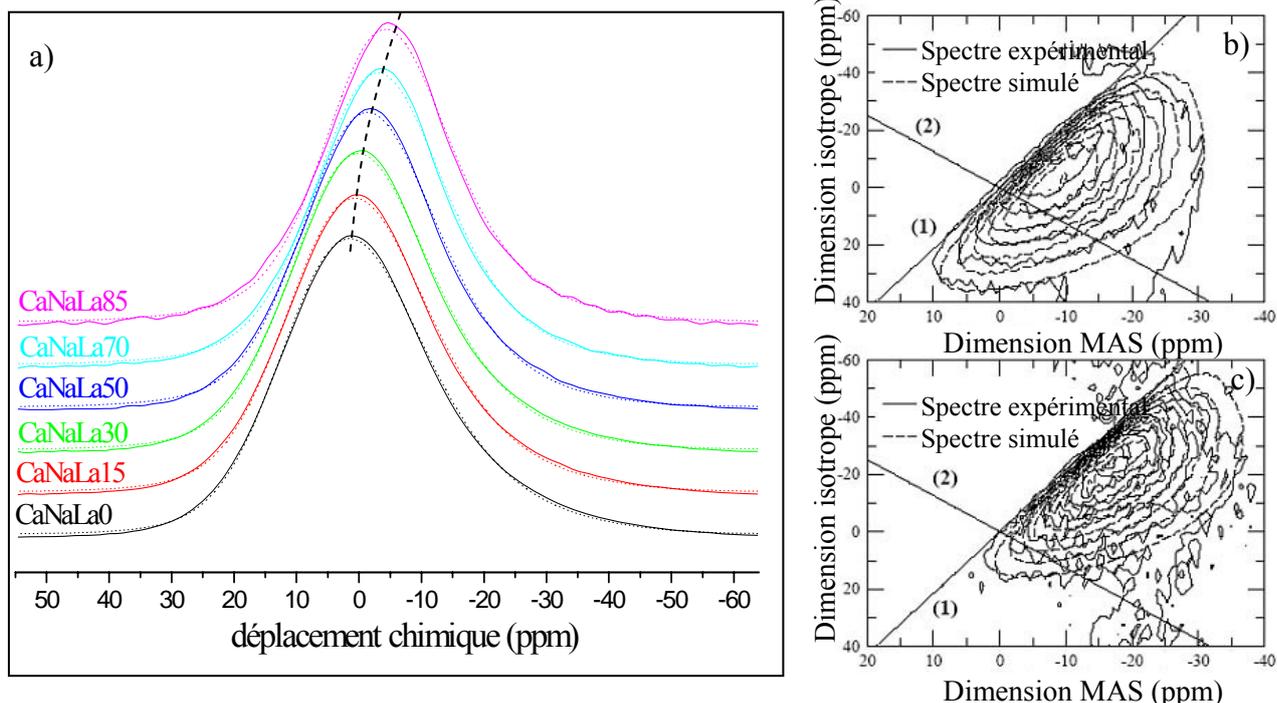


Figure 18: Spectres RMN MAS ^{23}Na normalisés en intensité des verres de la série CaNaLax (a) et spectres RMN MQMAS ^{23}Na des verres R=0 (b) et R=85 (c). Les traits continus correspondent aux spectres expérimentaux et les pointillés aux spectres simulés. Les droites (1) et (2) représentent respectivement les droites de distribution de déplacement chimique isotrope δ_{iso} et de distribution de déplacement induit par le couplage quadrupolaire au second ordre.

verre	δ_{iso} (ppm)	gb	C_Q (MHz)	η	d(Na-O) (Å)
	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$		$\pm 0,01$
CaNaLa0	-5,2	8,1	2,5	0,6	2,65
CaNaLa15	-6,5	8,1	2,4	0,6	2,67
CaNaLa30	-7,6	7,9	2,3	0,6	2,68
CaNaLa50	-9,4	8,0	2,2	0,6	2,70
CaNaLa70	-11,9	8,2	2,0	0,6	2,73
CaNaLa85	-13,6	8,1	2,0	0,6	2,75

Tableau 7: Paramètres RMN du noyau ^{23}Na extraits par simulation des spectres MAS des verres de la série CaNaLax. La distance Na-O moyenne obtenue à partir de δ_{iso} (voir texte) est également présentée. Les incertitudes ont été estimées d'après la dispersion des valeurs obtenues à partir de simulations réalisées sur des spectres du même échantillon CaNaLa30 enregistrés à différents instants dans les mêmes conditions.

II.1.4.a. Evolution de la distance Na-O moyenne avec R

La RMN ^{23}Na est sensible à l'environnement local des cations Na^+ et notamment à la distance moyenne Na-O. Dans la littérature [39,21], plusieurs relations empiriques reliant le

déplacement chimique isotrope du sodium à la distance moyenne Na-O, basées sur la comparaison d'un certain nombre de composés silicate ou aluminosilicate cristallisés, ont été proposées. Dans le reste de cette étude, nous utiliserons la relation suivante $d_{\text{Na-O}} = 0,0119 \cdot \delta_{\text{iso}} + 2,5912$ [40], proposée par Angeli en considérant un certain nombre de données issues de la littérature. A l'aide de cette relation, les distances moyennes Na-O dans les verres CaNaLax ont pu être calculées à partir de δ_{iso} et varient de **2,65 Å pour R=0 à 2,75 Å pour R=85**. Deux effets peuvent contribuer à cette augmentation de la distance Na-O :

- Avec la substitution des ions sodium par les ions calcium, des ions Ca^{2+} de force de champ élevée arrivent près d'oxygène non pontants déjà entourés d'ions Na^+ modificateurs de réseau. La création d'une liaison Ca-NBO provoque la diminution de la valence de la liaison Na-NBO donc l'augmentation de la distance moyenne Na-O (figure 19).

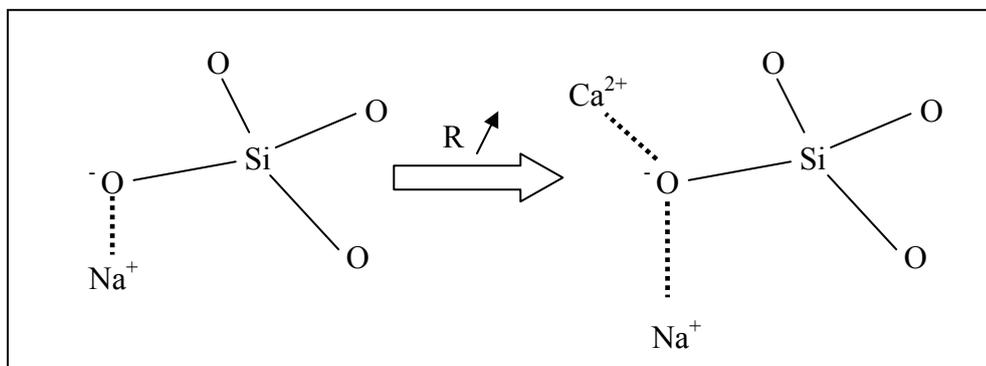


Figure 19: Représentation schématique de l'action des ions Ca^{2+} sur la distance Na-O de la fraction des ions Na^+ qui compensent les NBO.

- Dans ces verres, l'autre fraction du sodium se trouve en position de compensateur de charge. Les distances Na-O caractérisant un ion sodium compensant les tétraèdres $[\text{BO}_4]^-$ ou $[\text{AlO}_4]^-$ sont plus longues que lorsque le sodium est modificateur de réseau (près d'un NBO) [33]. L'étude des spectres RMN ^{27}Al (paragraphe II.1.2.) et ^{11}B (paragraphe II.1.3.) a montré qu'à R=85, le sodium restant se trouve quasiment exclusivement en compensation de charge des entités $[\text{AlO}_4]^-$ et que le bore est alors essentiellement compensé par les ions calcium. Entre R=0 et R=85, les 4,6% molaire de Na_2O en compensation de charge des BO_4 ont été retirés ainsi que la quasi-totalité du sodium présent dans le réseau silicaté (soit 13,1% molaire). Ainsi, seule la fraction de sodium contribuant à la compensation de charge des AlO_4^- reste inchangée. En proportion il y a donc plus de disparitions de liaisons courtes Na-NBO que de liaisons longues Na-BO. Ce bilan va dans le sens d'une augmentation de la distance moyenne Na-O avec l'augmentation de R.

II.1.4.b. Comparaison à des verres étalons

Afin de mieux comprendre l'évolution de la distance Na-O au sein des verres de la série CaNaLax, divers verres étalons ont été préparés (chapitre 3 §2.2.) et ont également été étudiés par RMN ^{23}Na . Les valeurs de δ_{iso} et C_Q obtenues par simulation de ces spectres sont reportées dans la figure 20 et les valeurs de distance moyenne Na-O, calculées à partir de δ_{iso} , figurent dans le tableau 8.

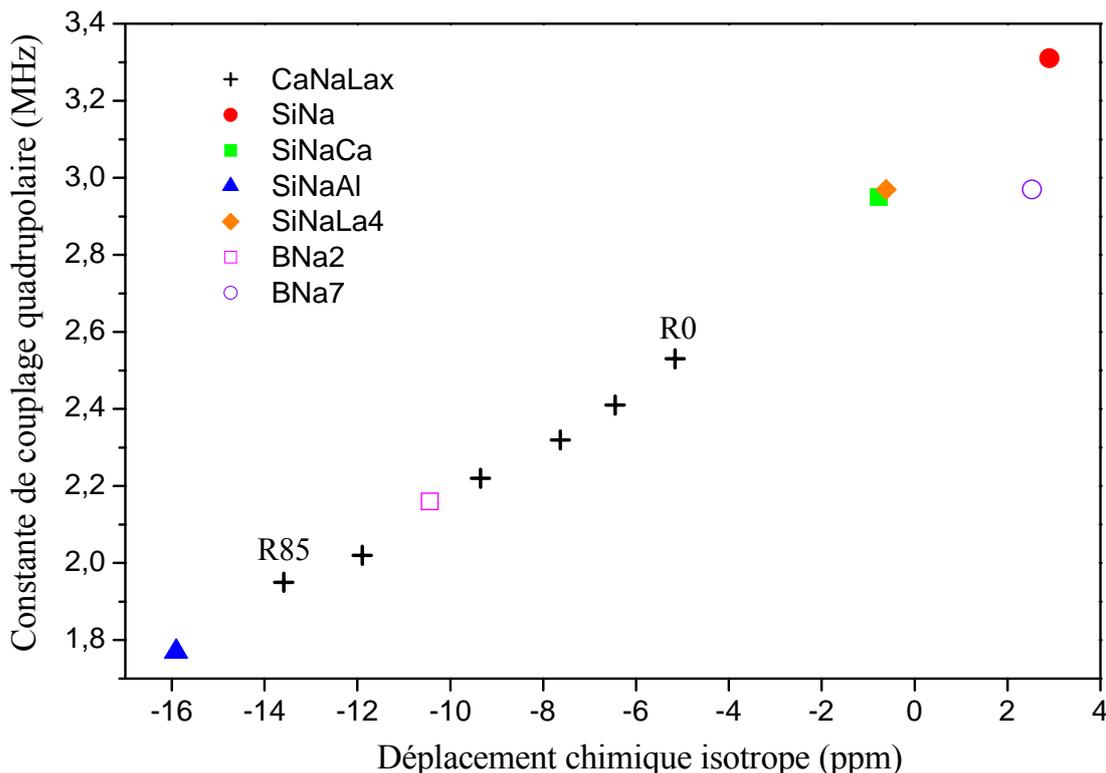


Figure 20: Constantes de couplage quadrupolaire représentées en fonction du déplacement chimique isotrope. Les valeurs ont été extraites à partir de la simulation des spectres RMN MAS ^{23}Na . Les incertitudes sont estimées à $\pm 0,2$ ppm pour δ_{iso} et $\pm 0,1$ MHz pour C_Q .

verre	SiNa	SiNaCa	SiNaAl	SiNaLa4	BNa2	BNa7
d(Na-O) (Å)	2,56	2,60	2,78	2,60	2,72	2,56

Tableau 8: Distance Na-O moyenne obtenue à partir de δ_{iso} extrait des spectres RMN MAS ^{23}Na des verres étalons.

L'analyse de la figure 20 semble mettre en évidence une forte corrélation entre δ_{iso} et C_Q . Cependant, nous n'avons aucune explication à ce phénomène. L'analyse de δ_{iso} apporte plusieurs informations importantes :

- Le verre aluminosilicate alcalin SiNaAl est constitué d'une même proportion de sodium et d'aluminium. Ce verre contient donc des entités $[\text{AlO}_4]^-$ compensées par des ions Na^+ . La

composition du verre BNa2 se situe dans un domaine où aucun NBO n'est attendu sur les unités BO_3 . La fraction de Na_2O introduite transforme seulement une partie des unités BO_3 en unités $[\text{BO}_4]^-$ dont la charge est compensée par les ions Na^+ . Ces deux verres se démarquent des autres verres étalons (figure 20) par le faible déplacement chimique du sodium (i.e. des distances moyennes Na-O longues). A l'opposé, les trois verres silicates alcalins SiNa, SiNaCa et SiNaLa4, dans lesquels les ions Na^+ ne compensent que des NBOs, ainsi que le verre BNa7, dont la composition se situe dans un domaine où sont attendus des NBOs sur les unités BO_3 , sont caractérisés par des déplacements chimiques plus élevés (i.e. des distances Na-O plus courtes). Ces résultats montrent donc que les ions Na^+ en position de compensateurs de charge des unités $[\text{BO}_4]^-$ ou $[\text{AlO}_4]^-$ sont caractérisés par des distances Na-O plus longues que lorsqu'ils sont uniquement modificateurs de réseau, c'est-à-dire près des NBOs.

- La distance Na-O moyenne au sein du verre SiNaCa est plus importante qu'au sein du silicate purement sodique SiNa. Ceci est en accord avec l'argumentation développée au paragraphe précédent (schématisée sur la figure 19), concernant l'effet de l'incorporation du calcium sur l'allongement de la liaison Na-O. Remarquons par ailleurs que la distance moyenne Na-O au sein du verre SiNaCa est comparable à celle observée dans le verre SiNaLa4 qui contient du lanthane. Bien que la teneur en ions terres rares du verre SiNaLa4 soit plus faible que celle en ions calcium (voir chapitre 3 §II.2.), la force de champ plus élevée de la terre rare conduit à un effet du même ordre de grandeur qu'avec le calcium.

- Pour le verre $R=0$, la valeur de δ_{iso} est cohérente avec le fait que les ions Na^+ sont à la fois compensateurs de charge des unités $[\text{BO}_4]^-$ et $[\text{AlO}_4]^-$ et également modificateurs de réseau (notons que nous n'avons pas étudié de verre étalon où les ions Na^+ seraient purement compensateurs de charge des unités $[\text{ZrO}_6]^{2-}$). L'évolution de δ_{iso} au sein des verres de la série CaNaLax montre que la distribution moyenne des ions Na^+ au sein du réseau vitreux évolue progressivement, lorsque R augmente, en faveur d'un rôle de compensateur de charge. Pour $R=85$, la valeur de δ_{iso} est très proche de celle du verre SiNaAl, ce qui confirme que pour ce verre, les ions Na^+ sont essentiellement compensateurs de charge des unités $[\text{AlO}_4]^-$.

II.1.4.c. Evolution des temps de relaxation T_1 et T_2 du sodium en fonction de R

Les temps de relaxation spin-réseau T_1 et transverse T_2 du sodium ont été mesurés par RMN (la méthode de mesure est décrite au chapitre 3 §III.2.3.) dans le but d'essayer d'obtenir davantage d'informations sur la distribution des cations Na^+ au sein du réseau vitreux [41]. En effet, ces deux temps de relaxation, dont les évolutions en fonction de R sont présentées dans la figure 21, sont sensibles aux interactions dipolaires Na-Na et dépendent donc de l'organisation

des ions Na^+ dans le verre.

Le temps de relaxation spin-spin T_2 présente une croissance monotone et quasi linéaire lorsque R augmente. Cette évolution provient vraisemblablement de la dilution progressive des ions Na^+ dans le réseau vitreux lorsque la quantité d'ions Na^+ diminue.

En ce qui concerne l'évolution du temps de relaxation spin-réseau T_1 , il apparaît que celle-ci n'est pas monotone, contrairement à T_2 . L'accroissement initial de T_1 observé entre $R=0$ et $R=50$ est en accord avec la diminution de la teneur en sodium dans le verre. Pour T_1 , il existe une autre source principale de relaxation qui est la fluctuation d'interaction quadrupolaire. Ainsi, la diminution moyenne du C_Q lorsque R augmente (tableau 7) peut également, dans une moindre mesure, être à l'origine de l'augmentation initiale du temps de relaxation T_1 du sodium.

Pour $R>50$, même si la substitution des ions sodium par les ions calcium se poursuit, on assiste à la décroissance de T_1 . Ceci peut s'expliquer par l'apparition de la séparation de phase au-delà de ce seuil, ce qui a pour effet de concentrer les ions Na^+ restants dans la phase vitreuse qui concentre également les ions Nd^{3+} ($[\text{Nd}_2\text{O}_3]=0,15\%$ molaire dans tous les verres de la série CaNaLax). Dans ce cas, la distance moyenne $\text{Na}^+-\text{Nd}^{3+}$ doit diminuer, favorisant ainsi la relaxation (diminution de T_1) des noyaux ^{23}Na (les ions Nd^{3+} étant paramagnétiques).

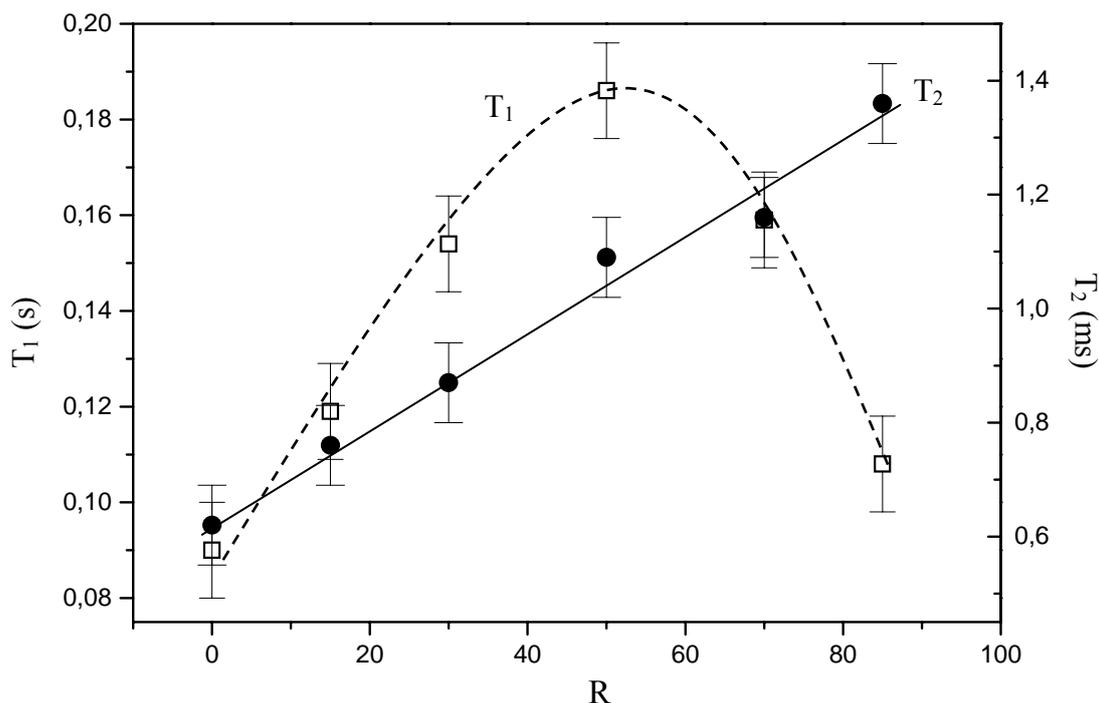


Figure 21: Variation des temps de relaxation spin-réseau T_1 (carrés vides) et transverses T_2 (cercles pleins) de ^{23}Na en fonction du rapport $R=[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{NaO}])$ pour la série CaNaLax.

II.1.5. Conclusion

Nous avons montré que pour les verres homogènes (i.e. $R < 50$) la substitution du sodium par le calcium entraîne un déplacement de l'équilibre $2Q^3 \leftrightarrow Q^4 + Q^2$ vers la droite. Cette évolution montre que les ions Ca^{2+} présentent une plus grande affinité pour les régions silicatées dépolymérisées, ce qui peut se comprendre par la double charge des Ca^{2+} (et donc la force de champ plus élevée des ions Ca^{2+}) qui les rend plus apte à compenser deux NBOs voisins. Cet effet est encore plus marqué lorsqu'il s'agit des ions Nd^{3+} de force de champ encore plus forte et pour lesquels il a été montré au cours d'études antérieures, par spectroscopie d'absorption optique de l'ion Nd^{3+} , qu'ils se localisaient dans les zones silicatées dépolymérisées, s'entourant principalement d'atomes d'oxygène non pontants. Par ailleurs, ce déplacement d'équilibre est parfaitement en accord avec l'apparition d'une séparation de phase quand $R > 50$ qui se traduit par la formation d'une phase de silice quasi pure (riche en unités $SiO_4 Q^4$) et d'une autre phase appauvrie en silice et très dépolymérisée (riche en unités $SiO_4 Q^2$).

En ce qui concerne l'environnement de l'aluminium (essentiellement présent en coordinence 4), nous avons montré que les entités $[AlO_4]^-$ sont essentiellement compensées par les ions Na^+ tant que la teneur en Na_2O demeure supérieure à la teneur en Al_2O_3 (c'est-à-dire environ pour $R \leq 85$). Lorsque ce n'est plus le cas, des ions Ca^{2+} se mettent à compenser la charge des unités $[AlO_4]^-$.

Pour le bore, la substitution du sodium par le calcium entraîne une transformation progressive des unités $[BO_4]^-$ en unités BO_3 (déplacement de l'équilibre $BO_4 + Q^4 \leftrightarrow BO_3 + Q^3$ vers la droite) ce qui montre que les unités $[BO_4]^-$ sont préférentiellement compensées par les ions Na^+ . Cependant, l'affinité des ions Na^+ est plus forte pour les entités $[AlO_4]^-$, ce qui fait qu'à $R=85$ il n'y a plus assez d'ions Na^+ pour assurer la compensation de charge des unités $[BO_4]^-$ restantes qui sont alors essentiellement compensées par les ions Ca^{2+} .

Ces résultats ont été corroborés par l'analyse de l'évolution de l'environnement des ions Na^+ . En effet, il apparaît que lorsque R augmente, la fraction d'ions Na^+ jouant un rôle de compensation de charge au voisinage des unités $[BO_4]^-$ et $[AlO_4]^-$ va croissant au détriment de la fraction d'ions Na^+ proche des NBOs. Ainsi à $R=85$, la distance moyenne Na-O se rapproche fortement de celle dans un verre d'aluminosilicate de sodium ce qui est cohérent avec le fait que les ions Na^+ sont essentiellement localisés au voisinage des unités $[AlO_4]^-$.

II.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman va permettre d'explorer davantage la structure du réseau vitreux et apporter des informations complémentaires à la spectroscopie RMN. Les spectres Raman des verres de la série $CaNaNd_x$ ont été enregistrés pour $R=0$ à $R=85$ (figure 22). La technique

utilisée et le mode de traitement des spectres sont présentés dans le chapitre 3 §III.2.4.

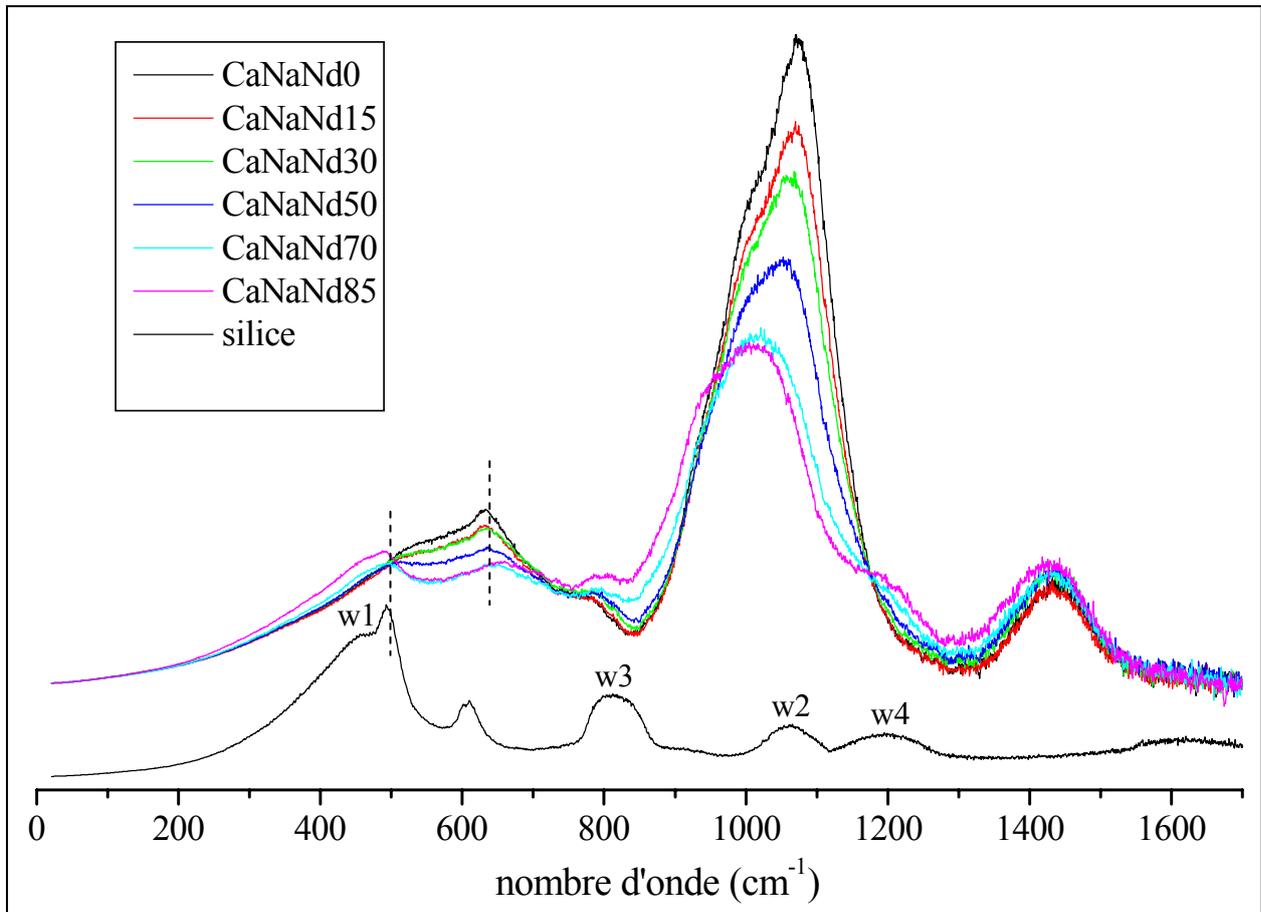


Figure 22: Spectres Raman des verres de la série CaNaNd_x et d'un échantillon de silice vitreuse pure après correction du facteur de Long et de la ligne de base ($\lambda=488$ nm). w1, w2, w3 et w4 représentent les modes de vibration au sein de la silice vitreuse pure [42].

Les spectres Raman peuvent se décomposer en trois domaines d'énergie distincts :

- de 400 à 850 cm^{-1} : on y trouve par exemple le mode de vibration w1 des liaisons pontantes Si-O-Si (vibration hors du plan) de la silice vitreuse (deux bandes à 450 et 500 cm^{-1}) [42] qui semble également apparaître sur les spectres de nos verres riches en calcium. On distingue également une bande vers 630 cm^{-1} qui semble croître lorsque R diminue. Cette bande a été attribuée aux vibrations des unités BO_4 incorporées dans le réseau silicaté sous forme d'unités danburite [25]. Notons que l'augmentation de l'intensité de cette bande lorsque R diminue est cohérente avec l'augmentation de la proportion d'unités $[\text{BO}_4]$ dans les verres lorsque la teneur en sodium augmente.
- de 850 à 1300 cm^{-1} : dans ce domaine d'énergie interviennent les modes de vibration d'élongation des liaisons Si-O au sein des tétraèdres TO_4 ($\text{T}=\text{Si},\text{Al}$) [43]. Cette zone va faire l'objet d'une étude approfondie dans la suite de ce paragraphe.
- de 1300 à 1500 cm^{-1} : une seule bande apparaît dans cette zone sur nos spectres. Elle est

attribuée à des vibrations d'élongation au sein des unités BO_3 . Il est cependant assez surprenant que l'intensité de cette bande ne varie pas alors qu'au sein de nos verres, la concentration en unités BO_3 augmente avec l'accroissement de R.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la région ($850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$). Pour tenter d'interpréter les évolutions observées, des déconvolutions de spectres ont été réalisées (figure 23) en faisant appel à quatre contributions gaussiennes associées aux modes de vibration d'élongations des unités Q^4 (vers 1130 cm^{-1}), Q^3 (vers 1070 cm^{-1}), Q^2 (950 cm^{-1}) [44] et $Q^3(\text{Nd})$ (vers 1000 cm^{-1}) correspondant aux unités Q^3 possédant un ion Nd^{3+} dans leur voisinage [45,46]. Des simulations convenables des spectres expérimentaux ont ainsi pu être obtenues moyennant des contraintes fortes concernant notamment la position des bandes Q^n , pour éviter que la simulation ne diverge vers des déconvolutions aberrantes. La difficulté rencontrée pour obtenir une déconvolution satisfaisante est vraisemblablement due à la complexité de la composition étudiée qui fait intervenir sept oxydes (multiplication des contributions et des effets) et pose la question de la légitimité des déconvolutions obtenues. Dans ces conditions, l'interprétation des spectres restera qualitative et nous ne discuterons pas des évolutions de chaque contribution mais seulement du déplacement global du massif présenté figure 24.

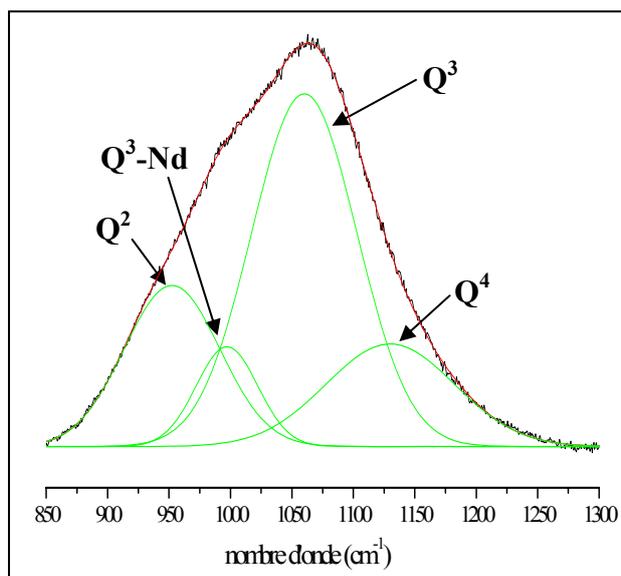


Figure 23: Déconvolution du spectre Raman du verre A, concernant la zone ($800\text{-}1300\text{cm}^{-1}$), à l'aide de quatre gaussiennes dont l'attribution est indiquée sur la figure.

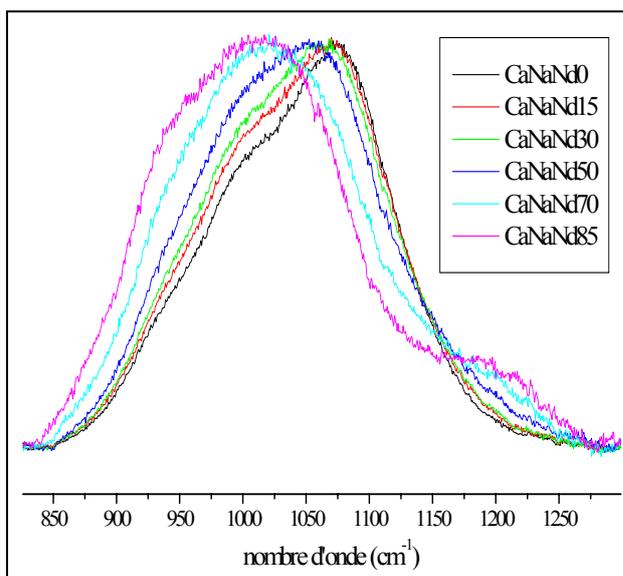


Figure 24: Spectres Raman de la région ($850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) normalisés en intensité des verres de la série CaNaNdx après correction du facteur de Long et de la ligne de base ($\lambda=488\text{ nm}$).

Pour $R=0$, $R=15$ et $R=30$, les spectres présentent une forte similitude avec cependant un léger élargissement vers les faibles nombres d'onde lorsque R augmente, pouvant être attribué à une légère dépolymérisation du réseau vitreux (augmentation de la proportion d'unités Q^n à n

faible). Cette légère variation peut également être due à une augmentation du nombre des contributions Q^n ($n < 4$) dû à l'arrivée de calcium en position de modificateur à proximité des NBOs associés aux Q^n . En effet, dans le verre purement sodique ($R=0$), les NBOs ne peuvent être compensés que par les ions Na^+ (entités $SiO_4 Q^3(Na)$ et $SiO_4 Q^2(Na)$). L'introduction de calcium dans le verre conduit à la formation d'entités $SiO_4 Q^3(Ca)$ et $SiO_4 Q^2(Ca)$ qui vont vibrer à des énergies légèrement plus faibles puisque la force de champ de l'ion Ca^{2+} étant plus forte que celle de l'ion Na^+ , la liaison Ca^{2+} -NBO sera plus forte et donc la liaison Si-O associée sera affaiblit (vibration à une énergie plus faible). L'augmentation de la teneur en calcium est donc susceptible de provoquer un élargissement sensible des bandes de vibrations Q^3 et Q^2 vers les faibles énergies.

Un décrochement dans l'évolution de l'allure des spectres semble ensuite intervenir à partir de l'échantillon $R=50$ (figure 24). Ce décrochement consiste en un fort déplacement du spectre vers les faibles nombres d'onde associé à un élargissement important et à l'apparition d'une bande vers 1200 cm^{-1} attribuable à des unités Q^4 (cf mode de vibration w4 de la silice vitreuse pure indiqué sur la figure 22). Ces résultats pour $R > 50$ sont en accord avec la séparation de phase observée au dessus de ce seuil, responsable de la formation d'une phase riche en SiO_2 (donc en unités Q^4) et d'une phase riche en Ca^{2+} , Na^+ , Nd^{3+} (l'augmentation du nombre de NBOs déplace le spectre vers les faibles énergies).

Ces résultats sont en accord avec des résultats issus de la littérature portant sur des verres simples appartenant au système Na_2O - CaO - SiO_2 [47] et qui ont montré par spectroscopie Raman que l'augmentation du rapport Ca/Na conduit à une diminution du rapport $SiO_4(Q^3)/SiO_4(Q^2)$, la bande Raman associée aux unités $SiO_4(Q^4)$ apparaissant uniquement pour des teneurs élevées en calcium.

III. Environnement de la terre rare

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence de la variation du rapport Ca/Na sur la structure du réseau vitreux. Nous allons à présent nous intéresser à l'impact de la substitution Ca/Na sur l'environnement local de la terre rare (le néodyme). En particulier, nous allons essayer de comprendre si cette variation de composition contribue à créer un environnement de la terre rare favorable à la cristallisation de la phase apatite. Pour cela nous allons utiliser les spectroscopies d'absorption optique et EXAFS.

III.1. Spectroscopie d'absorption optique du néodyme

Les études antérieures d'absorption optique, réalisées par I. Bardez sur des compositions contenant du néodyme [18], avaient permis de mettre en évidence la localisation de la terre rare dans des zones silicatées riches en NBOs du réseau vitreux en comparant l'environnement du

néodyme du verre A à celui dans des verres silicatés, aluminosilicatés et boratés de compositions très simples. De plus, il avait été montré dans cette étude que dans des compositions peralumineuses dérivées du verre A, l'ion Nd^{3+} pouvait jouer un rôle de compensateur de charge auprès des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$. En revanche, dans le verre A, qui est un verre de type peralcalin, l'ion Nd^{3+} agit uniquement en tant que modificateur de réseau en s'insérant dans des zones dépolymérisées du réseau vitreux et en créant des atomes d'oxygène non pontants. Dans ce cas, afin de satisfaire la valence de liaison des NBOs entourant les ions Nd^{3+} , la présence d'autres ions modificateurs (alcalins, alcalino-terreux) est nécessaire dans leur environnement. Dans le cadre de la présente étude sur le néodyme au sein des verres de la série CaNaNd_x , nous avons également suivi l'évolution de l'environnement local autour des ions Nd^{3+} par absorption optique en nous intéressant plus particulièrement aux transitions ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ et ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^4\text{G}_{7/2}$ (voir chapitre 3 §III.2.1.).

III.1.1. Etude de la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$

L'évolution des spectres d'absorption correspondant à la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ pour les différents verres de la série CaNaNd_x est présentée dans la figure 25a. L'évolution de la position du maximum de cette transition est présentée figure 25b.

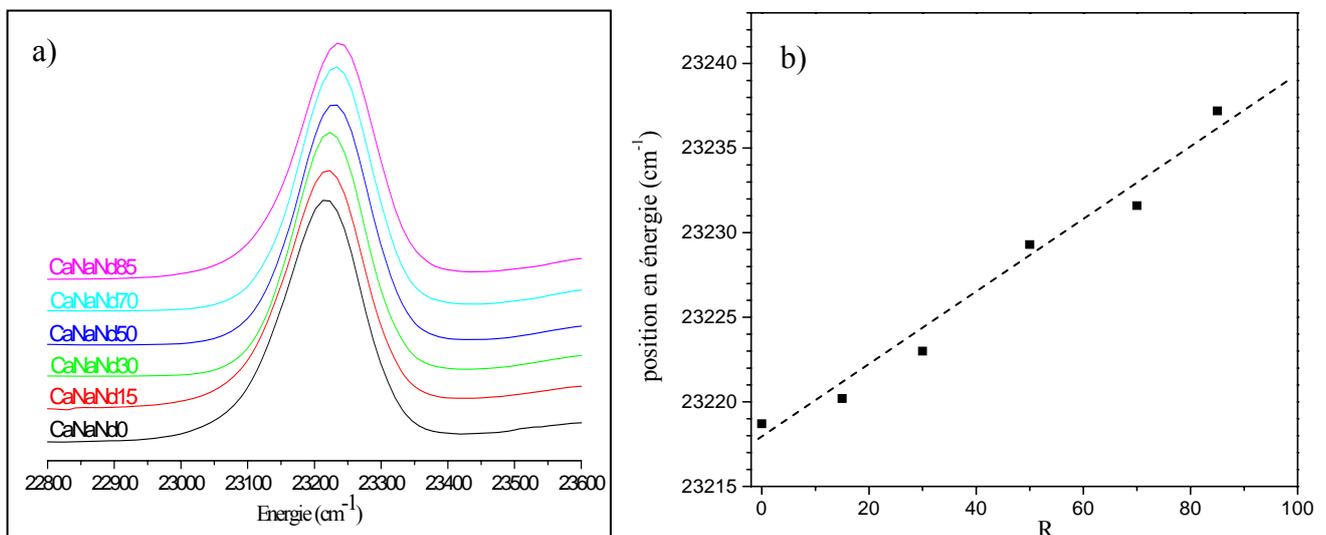


Figure 25: (a) Spectres d'absorption optique des verres de la série CaNaNd_x , enregistrés à $T=10\text{K}$, correspondant à la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ du néodyme (la largeur à mi hauteur est égale à $106 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour tous les verres de cette série). (b) Evolution de la position en énergie de la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ (contribution principale de la simulation) pour les verres de la série CaNaNd_x en fonction du rapport R . Le trait en point est un guide pour les yeux.

Tous les spectres présentent une légère asymétrie du côté des faibles énergies. La simulation des spectres au moyen d'une seule composante gaussienne ne conduit donc pas à un résultat satisfaisant. L'ajout d'une seconde gaussienne de très faible intensité améliore nettement

la qualité de la simulation. Cette seconde contribution, déplacée de $106 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ vers les plus faibles énergies par rapport à la transition la plus intense provient vraisemblablement d'un léger peuplement thermique du premier niveau Stark du niveau fondamental $^4I_{9/2}$ [48].

La composante dominante présente une largeur à mi hauteur constante ($106 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$) en accord avec les valeurs données dans la littérature pour des verres d'oxydes [49]. Cette composante dominante se situe vers 23220 cm^{-1} . D'après la littérature, la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} se situe vers 23260 cm^{-1} pour un environnement aluminaté et au dessus de 23240 cm^{-1} pour un environnement de type boraté [18,48]. Le fait que cette transition soit localisée de façon systématique à plus basse énergie montre que l'environnement du néodyme dans nos verres n'est pas de nature boraté ou aluminaté, contrairement à ce qui a pu être observé au sein d'autres verres aluminoborosilicate plus enrichis en alumine [50]. Cela montre également que le néodyme conserve dans tous les verres de la série CaNaNd_x un environnement proche de celui qu'il a dans les zones dépolymérisées des verres silicates alcalins.

La figure 25b met en évidence le déplacement de ce pic d'absorption vers les hautes énergies lorsque le taux de calcium incorporé dans le verre augmente. La substitution du sodium par le calcium induit donc une modification de l'environnement du néodyme, attribuable au remplacement progressif des ions Na^+ par des ions Ca^{2+} au voisinage des NBO entourant les ions Nd^{3+} . Le sens de cette variation traduit en outre une diminution du degré de covalence de la liaison Nd-O [48,18] lorsque R augmente, due à l'effet néphélauxétique [51,52] décrit au chapitre 3 §III.2.1. En effet, le déplacement de cette transition vers les hautes énergies est attribuable à l'accroissement des répulsions interélectroniques entre les électrons 4f des ions Nd^{3+} dû à la diminution du degré de covalence de la liaison Nd-O. Comme il sera montré plus loin par EXAFS au seuil du néodyme (voir paragraphe III.2.), cette diminution de covalence est logiquement associée à une augmentation de la distance moyenne Nd-O.

Comparons à présent les spectres optiques des verres de la série CaNaNd_x à ceux d'échantillons de céramiques d'apatite (figure 26).

Tout d'abord, les spectres des deux céramiques présentent deux bandes d'absorption principales situées vers 23150 cm^{-1} et 23254 cm^{-1} correspondant aux deux sites d'accueil du néodyme au sein de la structure apatite (les bandes supplémentaires, repérées par des astérisques, sont attribuées à d'autres sites du néodyme au sein de phases parasites). Les échantillons ayant été élaborés à haute température, la répartition des cations Ca^{2+} et Nd^{3+} entre des deux sites est vraisemblablement ordonnée [53], c'est-à-dire que le site 6h est uniquement peuplé par les ions Nd^{3+} alors que le site 4f contient les deux ions Nd^{3+} et Ca^{2+} . Ainsi, en se basant sur les travaux de D. de Ligny, la bande à 23150 cm^{-1} a été attribuée au site 6h et la bande à 23254 cm^{-1} au site 4f.

Nous observons que mis à part un élargissement plus important de la bande d'absorption associée au site 6h de l'apatite $\text{NaNd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, les bandes correspondant aux sites 6h et 4f sont localisées à peu près à la même énergie pour les deux échantillons d'apatite ce qui signifie que

l'environnement local du néodyme au sein de ces deux sites dépend peu de la nature du second cation (Na^+ ou Ca^{2+}) partageant le site 4f avec les ions Nd^{3+} . La structure des polyèdres de coordination des ions Nd^{3+} étant semblables pour les deux apatites, ce n'est donc pas un changement de nature de l'environnement du néodyme qui permet d'expliquer la très faible cristallisation de l'apatite $\text{NaNd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ comparée à celle de l'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (voir paragraphe IV).

En ce qui concerne maintenant le verre, lorsque R augmente, la bande d'absorption semble se rapprocher en position de la bande d'absorption associée au site 4f et s'éloigne dans le même temps de la bande d'absorption associée au site 6h. Ceci montre qu'avec l'augmentation du taux de calcium, l'environnement du néodyme dans le verre se rapproche progressivement de celui du site 4f de la phase apatite et s'éloigne de celui du site 6h. Etant donné que la majorité des ions Nd^{3+} occupent le site 6h (75% dans le cas d'une structure parfaitement ordonnée), ces considérations d'évolution de l'environnement des ions Nd^{3+} dans le verre ne permettent donc pas d'expliquer la tendance de plus en plus marquée des ions néodyme à se séparer du verre en cristallisant sous forme d'apatite (voir paragraphe IV.). Autrement dit, la substitution du sodium par le calcium dans le verre ne semble pas créer un environnement précurseur à la cristallisation de la phase apatite.

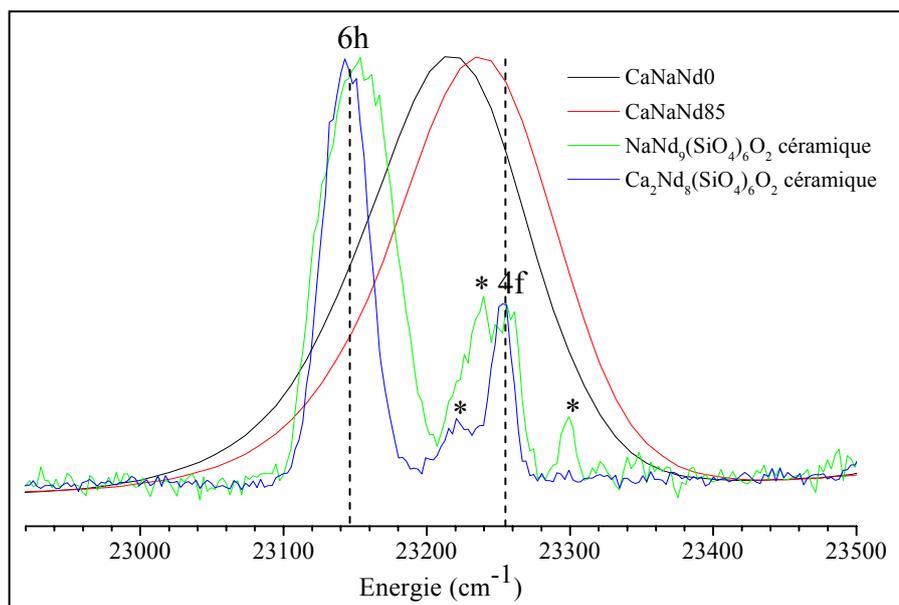


Figure 26: Spectres d'absorption optique correspondant à la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ du néodyme ($T=10\text{K}$) des verres CaNaNd0 et CaNaNd85 (lames de verre) et des céramiques d'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{NaNd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (pastilles KBr). (*) phase(s) parasite(s). Les pointillés verticaux repèrent les position des bandes d'absorption associées aux sites 6h et 4f des apatites céramiques.

III.1.2. Etude de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$

L'évolution des spectres d'absorption correspondant à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$ pour les différents verres de la série CaNaNdx est présentée figure 27.

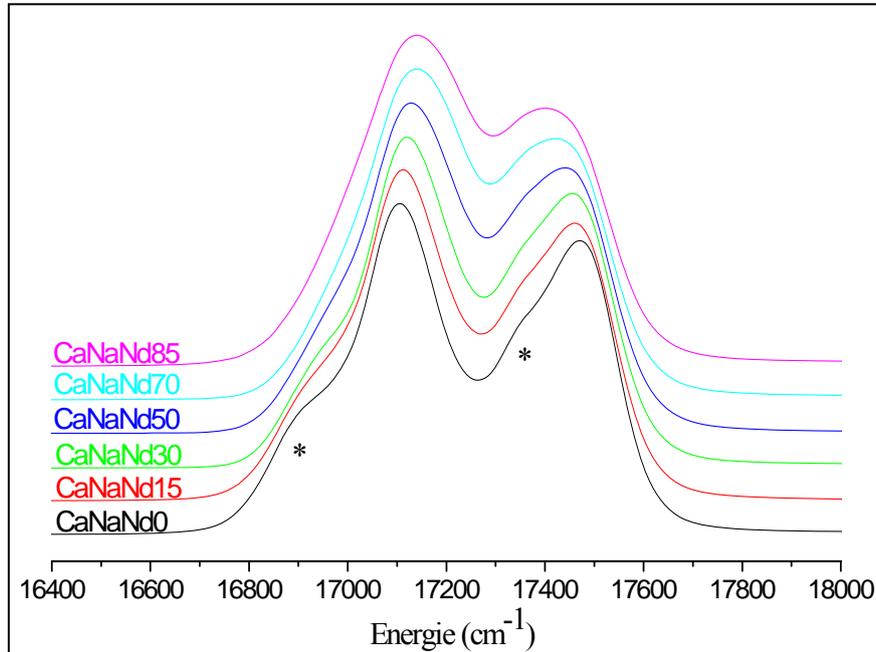


Figure 27: Spectres d'absorption optique des verres de la série CaNaNdx, enregistrés à T=10K, correspondant à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$ du néodyme. (*) indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

La figure 27 montre que l'allure de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$ évolue nettement lors de la substitution du sodium par le calcium dans le verre. On observe clairement en particulier la disparition progressive des épaulements (indiqués par des astérisques sur la figure) présents sur les flancs de plus basse énergie des deux bandes principales lorsque R augmente. De nombreux travaux issus de la littérature ont établi que l'environnement local du néodyme influence fortement sur l'aspect de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$, appelée pour cette raison « transition hypersensible » [54,55,51]. Par comparaison avec les résultats présentés dans la littérature, l'évolution observée ici serait attribuable à l'augmentation de la force de champ moyenne des cations modificateurs présents dans le voisinage des ions Nd^{3+} lorsque R augmente ce qui est en accord avec la substitution progressive des ions Na^+ par des ions Ca^{2+} dans l'environnement du néodyme. Cette évolution d'un environnement sodique à un environnement calcique apparaît progressive de R=0 à R=85 (l'échantillon R=100 n'a pas pu être étudié en spectroscopie d'absorption optique à cause de l'impossibilité d'obtenir des échantillons transparents).

Notons qu'en ce qui concerne les deux transitions que l'on vient d'étudier, nous n'avons pas repéré d'effet de la séparation de phase qui intervient pour R>50. Ainsi, dans tous les cas, les ions Nd^{3+} restent localisés dans des zones dépolymérisées riches en NBO.

III.2. Spectroscopie EXAFS

La spectroscopie d'absorption optique nous a permis de mettre en évidence des évolutions de l'environnement local du néodyme lorsque le rapport Ca/Na varie. Nous allons à présent essayer d'obtenir plus de renseignements sur la structure du polyèdre de coordination du néodyme (coordination, longueur de liaison Nd-O) en sondant l'ion Nd^{3+} , présent au sein des verres de la série CaNaNd_x , par spectroscopie EXAFS dont les détails expérimentaux sont décrits au chapitre 3 §III.2.2.

III.2.1. Variation de l'environnement du néodyme avec R

Les spectres EXAFS $k^2\chi(k)$ des verres CaNaNd_0 et CaNaNd_{70} ainsi que leurs transformées de Fourier sont présentées figure 28. Les paramètres de modélisation de ces spectres sont reportés dans le tableau 9.

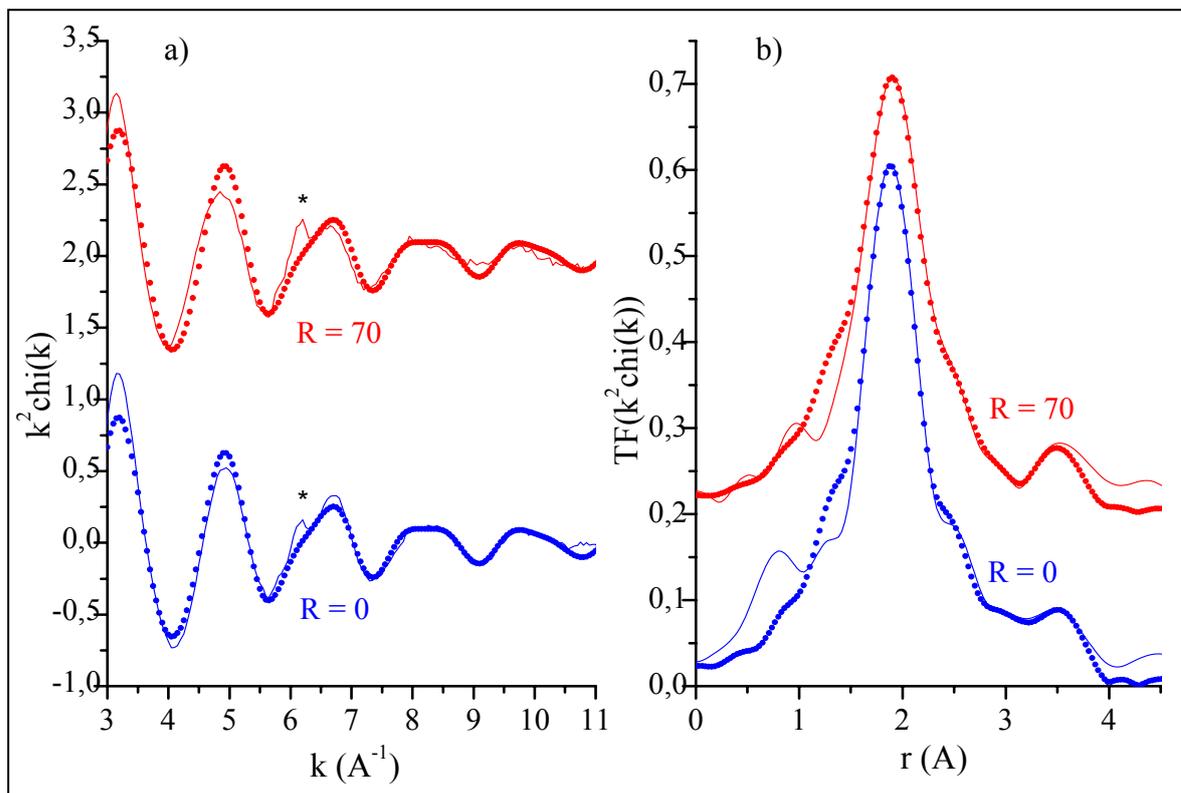


Figure 28: Spectres EXAFS $k^2\chi(k)$ des verres CaNaNd_0 et CaNaNd_{70} au seuil L_{III} du néodyme enregistrés à 6K (a) et transformées de Fourier correspondantes (b). (*) représente un effet multiélectronique.

verre	$d_{\text{Nd-O}} (\text{Å})$ $\pm 0,01$	$\sigma^2 (\text{Å}^2)$ $\pm 0,001$	3 ^{ème} cumulant ($\times 10^{-4} \text{Å}^3$) $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	4 ^{ème} cumulant ($\times 10^{-5} \text{Å}^4$) $\pm 4 \cdot 10^{-5}$
CaNaNd0	2,423	0,020	9,4	29
CaNaNd15	2,431	0,021	9,3	31
CaNaNd30	2,439	0,021	10,0	27
CaNaNd50	2,448	0,021	10,5	28
CaNaNd70	2,462	0,021	11,6	27
CaNaNd85	2,470	0,022	14,0	30

Tableau 9: Paramètres structuraux de la couche Nd – O obtenus par modélisation des spectres EXAFS à 6 K des verres de la série CaNaNdx, avec une couche d’oxygène et une couche de silicium à environ 3.9 Å. Les paramètres de phase et amplitude ont été calculés à partir de la structure de l’apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (FEFF8) et validés sur le spectre expérimental de $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cette simulation a été réalisée en fixant le nombre d’atomes d’oxygène premiers voisins à 7.

L’ensemble des spectres EXAFS des verres de la série CaNaNdx sont présentés figure 29a. Les simulations montrent que la première sphère de coordination des ions Nd^{3+} est constituée de 7 à 8 atomes d’oxygène (coordinance stable avec la variation de R) avec une distance moyenne Nd-O valant $2,44 \pm 0,01 \text{Å}$ pour le verre A. Notons qu’au sein d’autres compositions de verres nucléaires de type aluminoborosilicate, contenant seulement 3 à 4% massique d’oxyde de terre rare, Deschanel et al. [56] ont mesuré par EXAFS une distance moyenne Nd-O légèrement plus longue ($d(\text{Nd-O})=2,49 \pm 0,02 \text{Å}$ pour une coordinance $8,2 \pm 1,6$).

La distance moyenne Nd-O mesurée dans nos verres varie assez peu (moins de 0,05 Å) avec la modification de la proportion relative des ions Na^+ et Ca^{2+} au sein du verre (figure 29b). L’augmentation du taux de calcium dans le verre entraîne une légère augmentation de la distance Nd-O, ce qui confirme les conclusions de l’étude de spectroscopie optique. Les ions néodyme présentent donc un environnement relativement stable (pas de changement du nombre de coordinance). Le polyèdre de coordination accommode simplement les variations de concentrations relatives des ions Na^+ et Ca^{2+} par une légère variation de la distance Nd-O.

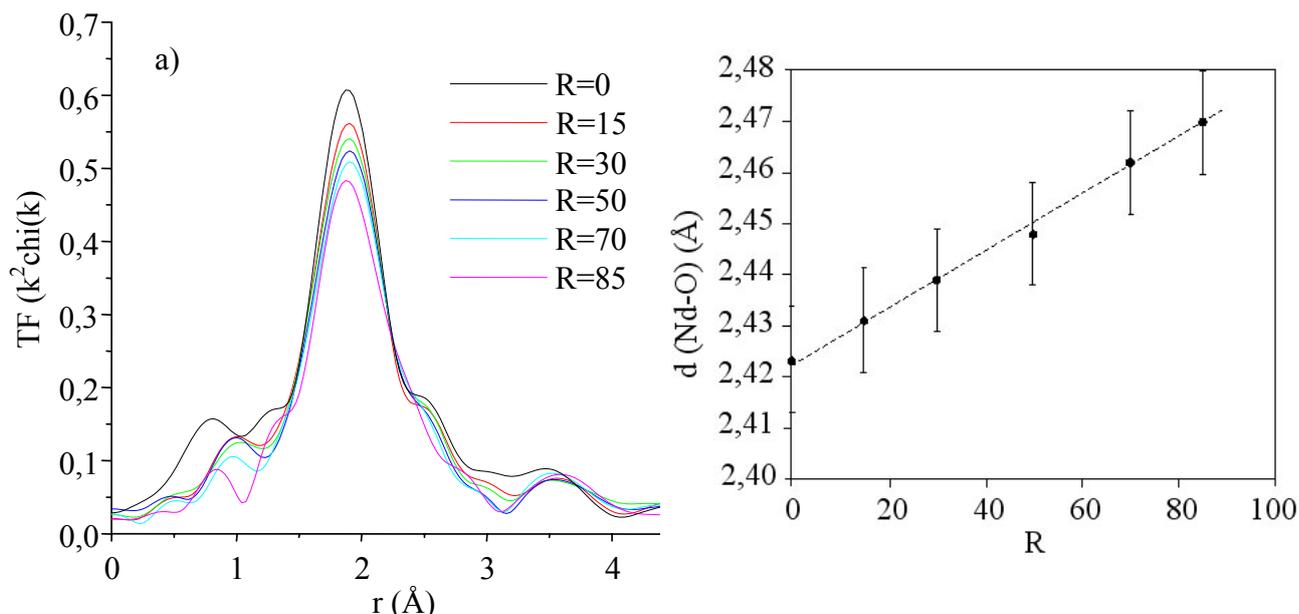


Figure 29: (a) Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^2\chi(k)$ au seuil L_{III} du néodyme des verres de la série $CaNaN_x$ enregistrés à 6K. (b) Evolution en fonction de R de la distance moyenne Nd-O, obtenue par simulation des spectres EXAFS.

Soulignons que nous n'avons pas observé de clusterisation Nd-Nd à moins de 4 Å. Il faut préciser que si tous les ions Nd^{3+} étaient homogènement distribués au sein de verre, la distance moyenne Nd-Nd serait 10,5 Å^[1]. Ajoutons que la distance Nd-Nd la plus courte dans la phase apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ correspond à la distance entre deux sites adjacents 4f situés au sein d'un même canal et vaut 3,51 Å (chapitre 2 §II.1.), ce qui est inférieur à la valeur mesurée dans nos verres.

III.2.2. Modélisation de l'environnement du néodyme par des considérations de valence de liaison

Les valences de liaison peuvent être calculées selon la relation empirique de Bresse O'Keeffe [57]:

$$s = \exp((R_0 - R)/0,37)$$

où le paramètre de valence de liaison R_0 est tabulé pour la plupart des ions M (moyenne obtenue sur un grand nombre de structures cristallines) et R est la distance M-O entre l'ion considéré et l'oxygène. Pour un ion donné engagé dans plusieurs liaisons avec des atomes d'oxygène, la somme des valences de liaisons doit être égale à la charge ionique. Inversement, pour un atome d'oxygène, la somme des valences de liaison doit être proche de 2. Le tableau 10 donne les paramètres nécessaires au calcul des valences de liaison pour différents ions présents dans le voisinage des ions néodyme.

¹ La distance moyenne Nd-Nd dans le cas d'une distribution homogène des ions néodyme se calcule grâce à la relation suivante : $d(Nd-Nd) = 2(3V/4\pi N)^{1/3}$ où V est le volume et N le nombre d'ions Nd^{3+} .

cation	R_0	$d(M-O)$ (Å, [4])	$s(M-O)$ [4]
Si^{4+}	1,624	1,62	1,01
Nd^{3+}	2,117	variable	variable
Ca^{2+}	1,967	2,36 (coord. 6)	0,35
Na^+	1,800	2,38 (coord. 6)	0,21

Tableau 10: Paramètres nécessaires au calcul de valences de liaison selon la relation de Brese O’Keeffe : paramètre de valence de liaison R_0 , distance M-O et valence de liaison $s(M-O)$ obtenue.

Nature des oxygène présents en première sphère de coordination des ions Nd^{3+} (BO ou NBO)

Considérons la situation où les atomes d’oxygène de la première couche de coordination du néodyme seraient des oxygène pontants (figure 30). Il a été déterminé par EXAFS (tableau 9) que la distance Nd-O varie de 2,42 Å (R=0) à 2,47 Å (R=85) au sein des verres de la série $CaNaNd_x$. On obtient donc une valence de liaison Nd-O comprise entre 0,44 (R=0) et 0,39 (R=85) ce qui montre que l’oxygène pontant se trouve trop lié puisque sa valence de liaison est alors comprise entre 2,46 et 2,41 (bien supérieure à 2). Nous concluons donc que la configuration envisagée ne peut être retenue et que le néodyme doit se lier à des NBO, l’excès de charge négative des NBO pouvant alors être compensé par des ions modificateurs (Na^+ et/ou Ca^{2+}). C’est ce que nous allons examiner dans le paragraphe suivant. Soulignons juste que les travaux de modélisation par dynamique moléculaire de Corradi et al. [58], portant sur le système $SiO_2-Na_2O-Nd_2O_3$, établissent que l’environnement local terre rare est presque entièrement constitué d’atomes d’oxygène non pontants, ce qui est en accord avec nos données EXAFS. Signalons cependant que ces auteurs trouvent une distance moyenne Nd-O plus courte (2,32 Å) que dans nos verres, avec une coordinence d’environ $6 \pm 0,5$.

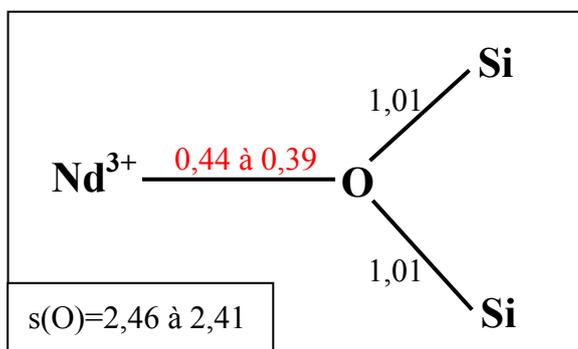


Figure 30: Modèle de valence de liaison appliqué aux oxygène présents en premières sphère de coordination des ions Nd^{3+} .

Compensation des NBO dans le voisinage des ions Nd³⁺

Examinons à présent le cas de la présence d'oxygène non pontants dans le voisinage des ions Nd³⁺. Pour R=0, en considérant deux ions Na⁺ au voisinage d'un NBO avec une distance moyenne Na-O de 2,38 Å dans les verres silicatés (tableau 10), on obtient une valence totale de liaison de l'oxygène de 1,87 (figure 31a). Trois ions Na⁺ conduisent à une valence totale de liaison de l'oxygène de 2,08.

Pour R=85 (verre riche en ions Ca²⁺), la présence d'un ion Na⁺ et d'un ion Ca²⁺ (à une distance Ca-O de 2,36 Å) autour des NBO amène à une valence de liaison totale de l'oxygène de 1,96 (figure 31b). Deux ions Ca²⁺ dans le voisinage d'un NBO conduisent à s(O)= 2,10. Ces valeurs de valence sont acceptables étant donné que les distances Na-O et Ca-O vont certainement varier pour ajuster la valence de liaison totale l'oxygène à 2.

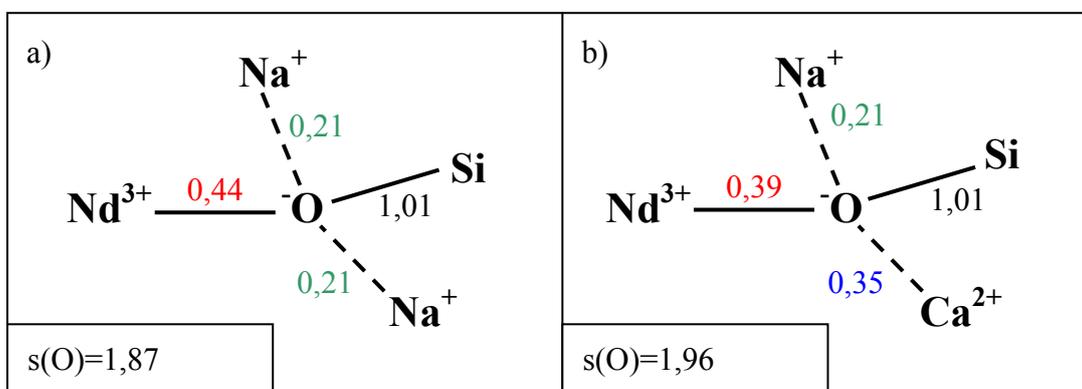


Figure 31: Modèle de valence de liaison appliqué aux NBO présents en première sphère de coordination des ions Nd³⁺ pour déterminer la nature de la compensation de charge de ces NBO au sein des verres CaNaNd0 (a) et CaNaNd85 (b).

Par ailleurs, il convient de noter que la coordination obtenue par EXAFS (entre 7 et 8) est en accord avec le modèle de valence de liaison puisque pour R=0 une coordination de 7 donne une valence totale de l'ion Nd³⁺ de 7*0,44=3,08 ce qui est proche de la charge ionique +3 de cet ion. Pour R=85, on obtient 7*0,39=2,73 et 8*0,39=3,12. On a donc bien pour tous les verres de la série une coordination moyenne comprise entre 7 et 8.

En conclusion, le modèle de valence de liaison, basé sur les distances Nd-O mesurées par EXAFS, montre que dans nos verres le néodyme se lie à environ 7 à 8 NBO, l'excès de charge négative de chacun d'entre eux étant compensé par deux à trois ions Na⁺ lorsque R=0. Avec l'augmentation du taux de calcium dans le verre, la proportion d'ions Ca²⁺ augmente dans l'environnement du néodyme, en accord avec les résultats de spectroscopie optique. Ainsi, pour R=85 les NBO peuvent être compensés par ion Na⁺ et un ion Ca²⁺ ou deux ions Ca²⁺.

Mode de connectivité des tétraèdres SiO₄ au néodyme (par sommets ou arêtes)

Intéressons-nous maintenant au mode de connexion des tétraèdres SiO₄ aux ions Nd³⁺. On peut en effet envisager des liaisons par sommets (i.e. un SiO₄ partageant un seul oxygène avec le néodyme) ou des liaisons par arêtes (i.e. un SiO₄ partageant deux atomes d'oxygène avec le néodyme) (voir figure 32). Ces deux configurations se distinguent par la valeur de l'angle α correspondant à l'angle Nd-O-Si.

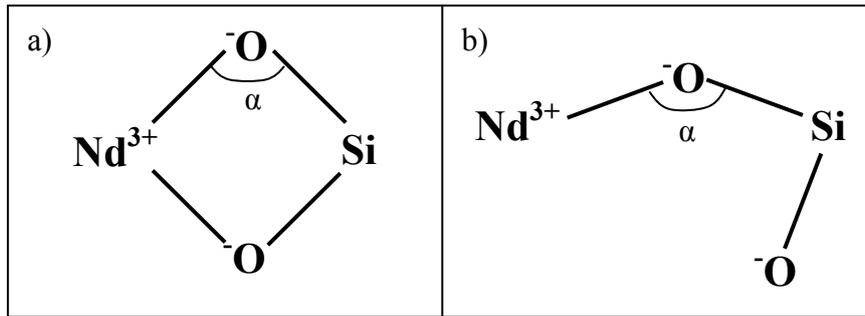


Figure 32: Différents modes de connexion envisageables des tétraèdres SiO₄ avec l'ion Nd³⁺ : par arête (a) ou par sommet (b).

Afin de déterminer le type de configuration présent au sein de nos verres, nous allons essayer d'évaluer l'angle moyen Nd-O-Si en utilisant la formule de Pythagore généralisée [59] dans le triangle Nd-O-Si:

$$(\text{Nd} - \text{O} - \text{Si}) = \text{Arc cos} \left[\frac{(\text{Nd} - \text{O})^2 + (\text{Si} - \text{O})^2 - (\text{Nd} - \text{Si})^2}{2(\text{Nd} - \text{O})(\text{Si} - \text{O})} \right]$$

Les simulations EXAFS ont été réalisées avec une couche de silicium en seconds voisins localisée à une distance d'environ 3,90 Å du néodyme (remarquons que les travaux de dynamique moléculaire de Corradi et al. [58] établissent cette distance à environ 3,62 Å pour des verres silicates sodiques). En considérant d(Si-O)=1,62 Å, on obtient $\alpha=149^\circ$ pour R=0 (d(Nd-O)=2,42 Å) et $\alpha=144^\circ$ pour R=85 (d(Nd-O)=2,47 Å). Si les tétraèdres SiO₄ étaient connectés aux ions Nd³⁺ par les arêtes (figure 32a) on attendrait une valeur α proche de 93° , ce qui n'est pas du tout le cas. La distance Nd-Si mesurée par EXAFS dans nos verres n'est donc pas compatible avec des tétraèdres SiO₄ connectés aux ions néodyme par les arêtes. Nous en concluons donc que les tétraèdres SiO₄ sont reliés majoritairement aux ions Nd³⁺ par les sommets, comme représenté figure 32b.

Notons cependant qu'il n'était pas aberrant d'envisager des connexions par arêtes puisque de telles configurations existent dans les deux sites 6h et 4f de la structure apatite (voir chapitre 2 §II.1.). Au sein de l'apatite ces configurations sont caractérisées par des distances Nd-Si plus courtes que dans nos verres (aux alentours de 3,2 Å) et les angles Nd-O-Si sont compris entre 89° et 102° . Pour les liaisons par sommets au sein de l'apatite, les angles Nd-O-Si sont plus importants (entre 123° et 140°).

III.3. Conclusion

Nous avons montré qu'au sein des verres de la série CaNaNdx (verres peralcalins), le néodyme parvient à conserver son environnement au sein des zones silicatées dépolymérisées lorsque R varie (même lorsqu'il y a séparation de phase). L'augmentation du taux de calcium dans le verre provoque un enrichissement progressif en calcium dans l'environnement du néodyme. Cette augmentation de force de champ moyenne des ions modificateurs dans l'entourage des ions Nd^{3+} est compensée par une légère augmentation de la distance Nd-O. Il a été montré que la première sphère de coordination est composée de 7 à 8 oxygène non pontants localisés à environ 2,44 Å (pour le verre A), l'excès de charge négative de chacun de ces NBO pouvant être compensé par deux à trois ions Na^+ pour les verres riches en sodium et deux ions Ca^{2+} ou un ion Na^+ et un ion Ca^{2+} pour les verres riches en calcium. Dans tous les cas, des considérations de valence de liaison établissent qu'au sein de nos verres et quelque soit le rapport R, les tétraèdres SiO_4 sont liés au néodyme par leur sommets. La figure 33 résume de façon schématique l'environnement local autour des ions Nd^{3+} .

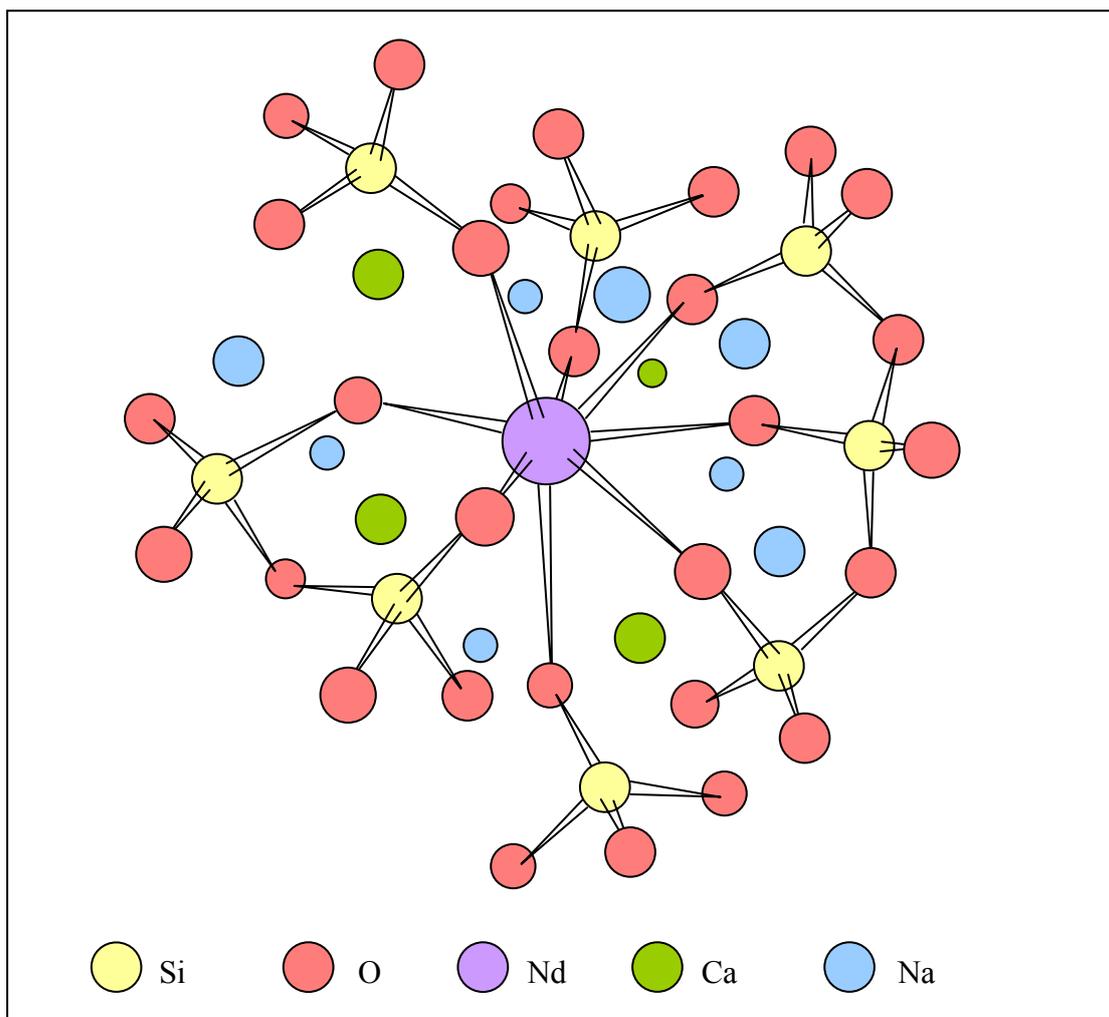


Figure 33: Représentation schématique de l'environnement local des ions Nd^{3+} au sein des zones dépolymérisées du verre A.

Dans l'ensemble, nos résultats semblent indiquer que la variation du rapport R ne conduit pas à la formation d'un environnement du néodyme particulièrement proche de celui qu'il possède au sein de la phase apatite (absence de connexion par arêtes aux tétraèdres SiO_4 et distance moyenne Nd-Nd non compatible avec celle séparant les ions Nd^{3+} au sein des sites 4f). Autrement dit, l'augmentation du taux de calcium dans le voisinage des ions Nd^{3+} ne crée pas un environnement précurseur à la cristallisation d'apatite. Ainsi, la variation de la tendance à la cristallisation des verres au sein de la série CaNaNd_x , qui sera décrite dans les chapitres suivants (augmentation du taux de cristallisation avec R), ne peut s'expliquer simplement par des arguments structuraux portant sur l'environnement local des ions Nd^{3+} . Il faudra donc rechercher une autre origine à la variation de la tendance à la cristallisation de nos verres sous forme d'apatite (voir chapitres suivants).

IV. Etude du comportement en cristallisation

Jusqu'à présent, nous avons étudié comment le rapport Ca/Na influe sur la structure du réseau vitreux et sur l'environnement local du néodyme. Nous allons à présent nous intéresser à l'impact de la variation du rapport Ca/Na sur le comportement en cristallisation du verre A. Cette étude de cristallisation a été effectuée au travers de deux traitements thermiques. Le premier traitement, noté RL, consiste en une descente lente en température à 1°C par minute depuis l'état fondu (1350°C). En plus de son intérêt fondamental, il a aussi pour but de simuler le refroidissement réel au cœur des colis de verre dans les conteneurs métalliques après coulée et de déterminer les phases cristallines susceptibles de se former durant cette phase critique du procédé de vitrification. Le second traitement thermique, noté NC, est composé d'une étape de nucléation à $T_g+20^\circ\text{C}$ suivi d'une étape de croissance à la température T_c correspondant au maximum du pic de cristallisation mesuré par ATD (pour plus de détails concernant ces deux traitements thermiques, on pourra se reporter au chapitre 3 §IV.1. et §IV.2.). Le tableau 11 regroupe les résultats obtenus par ces deux méthodes concernant le taux de cristallisation estimé pour chaque échantillon de la série et chaque traitement thermique en se basant sur les observations MEB (reportées en annexe 2).

verre	Descente lente en température depuis l'état fondu (1°C/min)		Traitement thermique de 2h à (Tg+20°C) et 30h à Tc			
	surface	cœur	surface	cœur	Tg+20 (°C)	Tc (°C)
CaNaNd0	-	-	ap(+)	ap(ε)	604	913
CaNaNd15	ap(ε)	-	ap(++)	ap(+)	628	922
CaNaNd30	ap(++)	ap(+)	ap(+++)	ap(++)	629	934
CaNaNd50	ap(+++)	ap(++)	ap(+++) p(ε)	ap(++)	650	941
CaNaNd70	ap(+++)	ap(++)	ap(+++) p(+)	ap(+++)	679	966
CaNaNd85	ap(+++) c(+)	ap(++ c(+)	ap(+++) p(+)	ap(+++)	691	957

Tableau 11: Evolution de la tendance à la cristallisation des verres de la série CaNaNdx lors d'une descente lente en température (1°C/min) ou par traitement thermique de nucléation et croissance. L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le cœur de l'échantillon a été évaluée qualitativement par observation des échantillons au MEB : - : absence de cristallisation ; ε : cristaux visibles au MEB mais non détectés par DRX ; + : faible cristallisation ; ++ : cristallisation modérée ; +++ : cristallisation importante. La nature des phases cristallines est indiquée par « c » (cristobalite), « ap » (apatite) ou « p » (phase inconnue).

IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C)

Commençons par étudier l'effet d'un refroidissement contrôlé en température sur les verres de la série CaNaNdx. L'aspect des échantillons ayant subi une descente lente en température à la vitesse de 1°C/min est présenté dans la figure 34. Les diffractogrammes de fragments de surface de ces échantillons sont donnés figure 35.

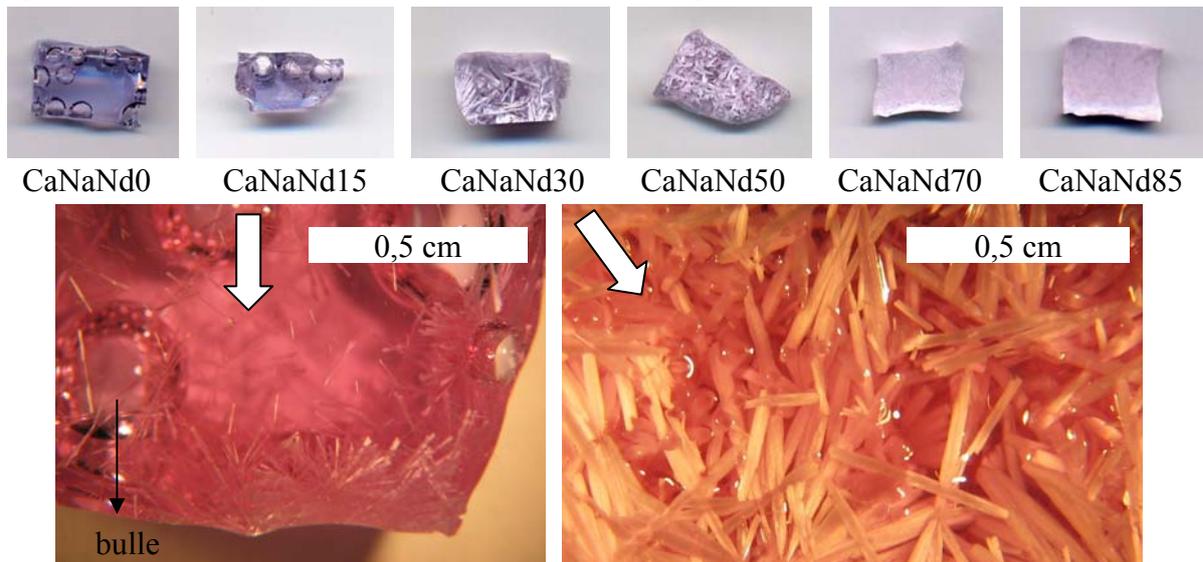


Figure 34: Photos des verres CaNaNdx ayant subi une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C) et agrandissements à la loupe binoculaire des échantillons CaNaNd15 et CaNaNd30 mettant en évidence les cristaux d'apatite. Les bulles observées pour les échantillons riches en sodium (formées au fond du creuset de Pt-Au) sont attribuables à des phénomènes électrochimiques consécutifs à une légère évaporation de sodium à la surface du liquide fondu ou surfondu [60].

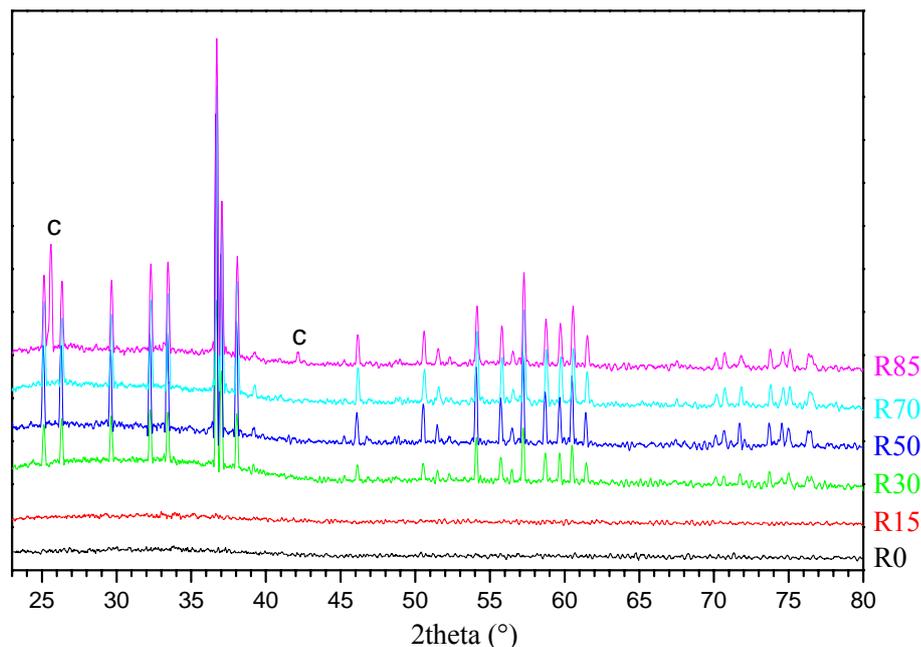


Figure 35: Diffractogrammes de rayons X ($\lambda=1,78897\text{\AA}$) des verres de la série CaNaNd_x (fragments de surface) ayant subi une descente en température à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu (1350°C) jusqu'à température ambiante. La totalité des pics de diffraction correspondent à une phase apatite à l'exception des pics indexés par « c » sur l'échantillon CaNaNd_{85} qui ont été attribués à de la cristobalite.

L'aspect de ces échantillons montre clairement que la substitution du sodium par le calcium entraîne une augmentation du taux de cristallisation dans le verre en accord avec le tableau 11. Voici les évolutions observées lorsque le rapport R varie :

-R=0 : Aussi bien par DRX que par MEB, il apparaît que ce verre ne présente aucun signe de cristallisation.

-R=15 : La cristallisation de cet échantillon est trop faible pour que des cristaux soient détectés par DRX mais l'observation au MEB (annexe 2) met en évidence des cristaux de petite taille (présentant macroscopiquement un aspect aciculaire), aux contours nets, et localisés en surface. L'analyse de leur composition par microsonde électronique montre qu'il s'agit de cristaux d'apatite (tableau 12). Notons que la faible cristallisation des verres R=0 et R=15 est cohérente avec l'absence de pic de cristallisation sur les thermogrammes ATD de ces verres vus plus haut (figure 6).

-R=30 : La cristallisation de la phase apatite devient suffisamment importante pour être détectée par DRX (figures 35). Ces cristaux apparaissent macroscopiquement sous forme de bâtonnets (figure 34). L'observation au MEB montre que ces cristaux sont en fait constitués d'une âme centrale, composée de un à trois cristaux semblables à ceux observés au sein de l'échantillon R=15, entourée de formations dendritiques.

-R=50 : Le taux de cristallisation de cet échantillon est plus important. Les formations dendritiques sont beaucoup plus développées dans l'espace (figure 36a) qu'au sein de l'échantillon R=30 (annexe 2).

-R=70 : A partir de cette valeur de R, les échantillons sont opaques. Ceci est dû à l'apparition d'une séparation de phase (figure 36b) homogènement répartie dans l'échantillon. On observe également sur le cliché MEB l'existence de cristaux blancs d'apatite dans la phase vitreuse riche en terre rare.

-R=85 : La figure 36c montre que la démixion est toujours présente (à une échelle beaucoup plus fine et cette fois-ci inhomogènement répartie dans l'échantillon). On observe également des cristaux d'apatite. Pour cet échantillon, une seconde phase cristalline correspondant à de la cristobalite (non visible sur le cliché MEB) est observée en DRX (figure 35). L'apparition de cette phase n'est pas surprenante compte tenu de la formation d'une phase vitreuse constituée de silice presque pure lors de la démixion des verres.

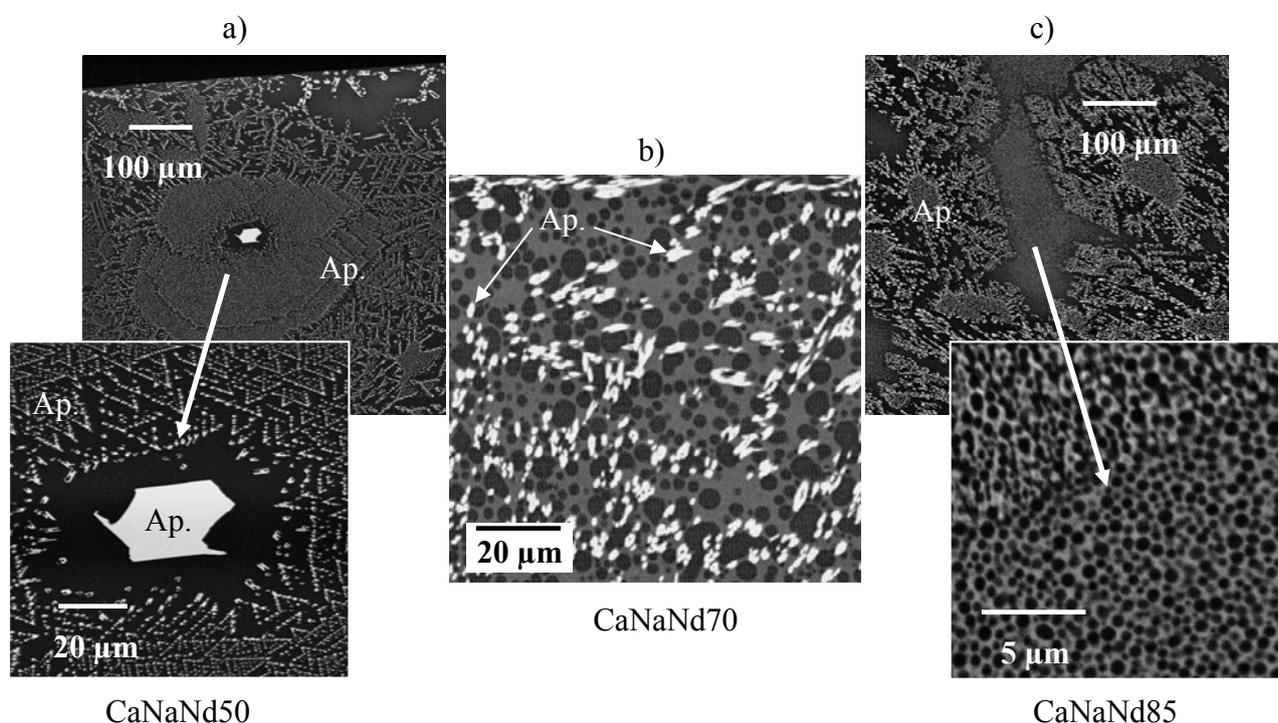


Figure 36: Clichés MEB obtenus par détection en électrons rétrodiffusés des verres CaNaNd50 (a), CaNaNd70 (b) et CaNaNd85 (c) après descente lente en température à une vitesse de 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C) jusqu'à température ambiante. Ces clichés mettent en évidence les cristaux d'apatite (Ap.) ainsi que les gouttelettes noires de démixion (phase riche en SiO₂) au sein desquelles se forme vraisemblablement de la cristobalite (pour R=85).

Le tableau 12 fournit les compositions molaires des cristaux d'apatite observés au sein des échantillons. On s'aperçoit que l'apatite qui cristallise est uniquement de nature calcique (Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂), même pour les échantillons de verres riches en sodium. Notons qu'en l'absence de calcium, aucune cristallisation n'a été mise en évidence bien que la phase apatite sodique NaNd₉(SiO₄)₆O₂ existe [61] (voir chapitre 2 §II.2.3.). A partir de ces résultats, l'analyse formulaire de la composition des cristaux met en évidence un écart à la stœchiométrie caractérisé par un excédent de calcium et une déficience en néodyme. De telles compositions sous

stœchiométriques ont été décrites dans la littérature pour des échantillons de céramiques [62]. Elles correspondent à la formule générale $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$ ($x \geq 0$). Cette non stœchiométrie de l'apatite s'explique par la substitution d'une partie des ions Nd^{3+} par des ions Ca^{2+} , le déficit de charges positives étant alors compensé par des lacunes d'oxygène (cf chapitre 2 §II.2.3.). On observe que la non stœchiométrie (caractérisée par le paramètre x) augmente avec le rapport R ce qui peut se comprendre par l'augmentation de la teneur en calcium dans le verre et donc du rapport molaire Ca/Nd (variant de 0 pour $R=0$ à 2,48 pour $R=85$). Pour l'échantillon CaNaNd15 , le rapport Nd/Ca mesuré par microsonde est légèrement supérieur à 4, ce qui conduit à une valeur négative du paramètre x . Ceci peut s'expliquer par l'incorporation d'une faible quantité de sodium dans l'apatite (cette teneur serait vraiment trop faible et donc pas mesurable par microsonde, de plus la migration des ions sodium sous le faisceau d'électrons focalisé, conduisant à une sous estimation de la teneur réelle en Na , rend sa mesure délicate).

	composition des cristaux (%mol)				paramètres de maille		
	SiO_2	CaO	Nd_2O_3	x	a (Å)	c (Å) ±0,1	V (Å ³) ±0,06
CaNaNd15	49,99	15,63	33,56	(-0,1)	-	-	-
CaNaNd30	48,99	19,57	31,02	0,40	9,5232(6)	7,0117(4)	550,7
CaNaNd50	48,18	20,29	30,83	0,47	9,5172(3)	7,0077(3)	549,7
CaNaNd70	47,96	21,83	29,53	0,70	9,5127(4)	7,0037(3)	548,8
CaNaNd85	-	-	-	-	9,5156(4)	7,0039(4)	549,2
$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2^*$	50	16,67	33,33	0	9,5291(5)	7,0222(1)	552,22(9)
$\text{Ca}_{2,2}\text{Nd}_{7,8}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,9}^*$	49,59	18,18	32,23	0,2	9,5303(4)	7,0147(1)	551,76(8)

Tableau 12: Compositions (par analyse microsonde électronique en mode faisceau focalisé), paramètre de non stœchiométrie x (calculé à partir du rapport Ca/Nd au sein de l'apatite) et paramètres de maille des cristaux d'apatite s'étant formés au sein des verres de la série CaNaNd_x suite à un refroidissement lent du liquide surfondu à 1°C/min. * compositions et paramètres de maille reportés dans la littérature [62].

Dans la mesure où seule de l'apatite calcique se forme dès $R=15$, envisageons le cas où tout le néodyme contenu dans le verre cristalliserait sous forme d'apatite stœchiométrique $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Compte tenu du rapport $\text{Ca}/\text{Nd}=1/4$ dans cette phase cristalline, si les 3,56% molaire de Nd_2O_3 cristallisent, 1,78% molaire de CaO vont également quitter la matrice vitreuse pour rentrer dans l'apatite. Comme le verre CaNaNd15 contient 3,11% molaire de CaO , on s'aperçoit que le calcium est déjà en excès dans ce verre et ne constitue donc pas le facteur limitant de la cristallisation.

IV.2. Traitement thermique de nucléation (2h à $T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance (30h à T_c)

Nous avons vu que suite au refroidissement lent la cristallisation intervient essentiellement en surface pour les verres homogènes (i.e. $R \leq 50$). Ce type de cristallisation est alors très sensible à l'état de surface du creuset. Nous allons donc à présent étudier un autre traitement thermique qui permet de promouvoir la nucléation au cœur de l'échantillon afin de mieux comparer la tendance des verres à la cristallisation. L'aspect des cylindres de verre ayant subi le traitement thermique de nucléation et croissance est présenté dans la figure 37. Les diffractogrammes de fragments de surface de ces échantillons sont donnés figure 38.

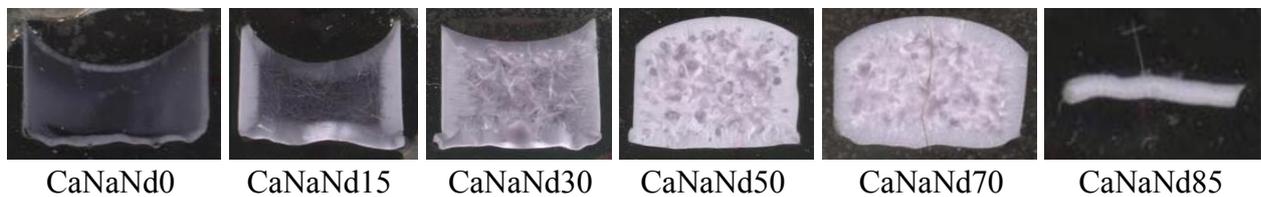


Figure 37: Photos des verres CaNaNdRx ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à T_c .

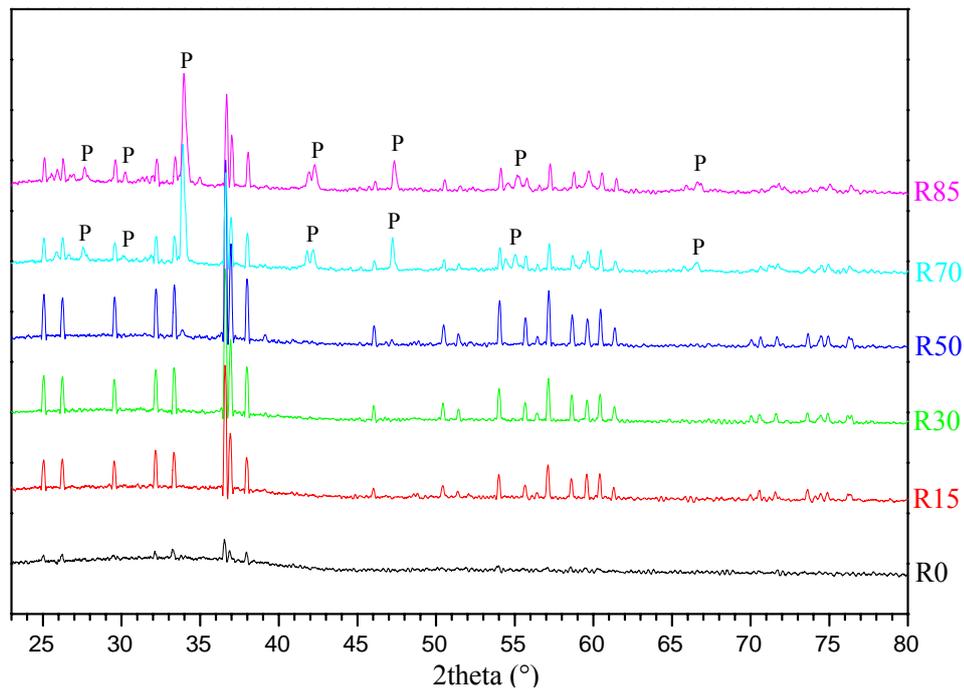


Figure 38: Diffractogrammes de rayons X ($\lambda=1,78897\text{\AA}$) des verres de la série CaNaNdx (fragments de surface) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à T_c . Les pics indexés « p » correspondent à la phase P de structure inconnue. Tous les autres pics de diffraction correspondent à la phase apatite.

Par comparaison au refroidissement lent depuis l'état fondu, le traitement thermique de nucléation et croissance conduit à une nette augmentation du taux de cristallisation des verres :

-Alors que par refroidissement lent aucun cristal d'apatite sodique n'était mis en évidence pour le verre sans calcium ($R=0$), par nucléation et croissance des cristaux d'apatite sont observés pour cette composition à la fois par DRX (figure 38) et MEB (annexe 2). Malgré le fait que les cristaux de cet échantillon sont trop petits pour pouvoir être sondés par microsonde électronique, comme l'échantillon CaNaNd0 ne contient pas de calcium, cette phase, présente en très faible quantité vers la surface de l'échantillon (cf cliché MEB en annexe 2), ne peut correspondre qu'à l'apatite sodique $\text{NaNd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

-A partir du moment où du calcium est introduit dans la composition du verre en substitution du sodium ($R \geq 15$), seule l'apatite calcique se forme et on assiste à une nette augmentation du taux de cristallisation comme cela était aussi le cas lors du refroidissement lent.

-Alors qu'à $R=15$, la cristallisation se limitait à une épaisseur d'environ 1mm à la surface de l'échantillon, lorsque $R=30$, la cristallisation gagne jusqu'au cœur de l'échantillon.

-Lorsque $R=50$, on observe la cristallisation en surface d'une nouvelle phase cristalline (appelée phase P), non détectée lors des essais de refroidissement lent, visible sur les clichés MEB (annexe 2) mais non détectée par DRX.

-Pour les échantillons $R=70$ et $R=85$, cette phase P devient détectable par DRX (figure 38) et semble croître de la surface vers le cœur de l'échantillon (figure 39).

-La démixion apparaît cette fois-ci uniquement pour l'échantillon $R=85$ (figure 39b). Pour ce dernier verre, la cristallisation d'apatite intervient au sein de la phase riche en néodyme.

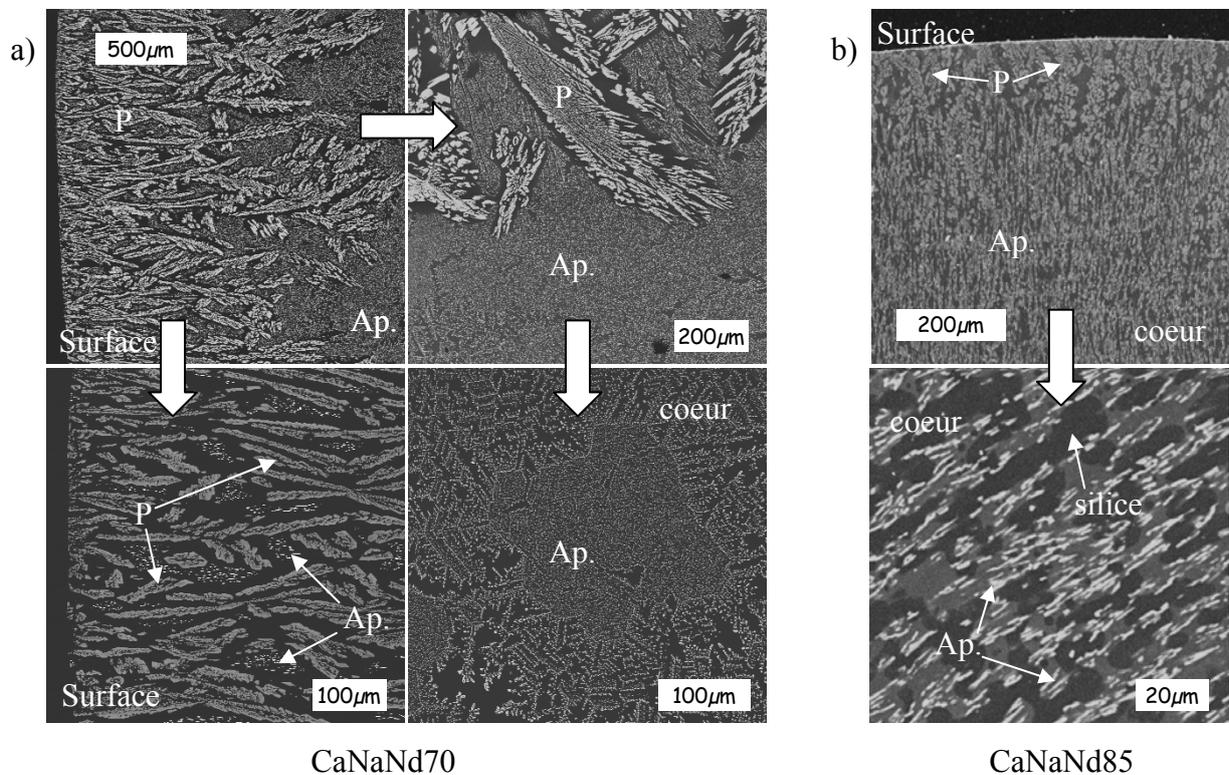


Figure 39: Clichés MEB obtenus en électrons rétrodiffusés des verres CaNaNd70 (a) et CaNaNd85 (b) après traitement thermique de nucléation (2h à $T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance (30h à T_c). Ap : apatite ; P : phase P inconnue.

IV.3. Traitement thermique de nucléation-croissance sur des poudres de verre (80-125 μm)

Les essais de traitements thermique de nucléation-croissance sur les verres R=70 et R=85 ont mis en évidence la formation d'une phase P qui cristallise de façon très hétérogène. Nous allons donc effectuer le même traitement thermique sur des échantillons de poudre (de granulométrie 80-125 μm) afin d'augmenter la surface spécifique des échantillons et favoriser ainsi la formation de cette phase.

Les clichés MEB des échantillons de poudres de la série CaNaNdx ayant subi le traitement thermique de nucléation-croissance sont présentés en annexe 2. On observe une hausse du taux de cristallisation (principalement pour les verres R=0 et R=15). La nucléation de la phase apatite qui semble aussi de nature hétérogène a été favorisée ici par l'augmentation de la surface spécifique. La coalescence des grains de verre qui a lieu lors de l'étape de croissance donne ensuite l'impression que les cristaux ont nucléé dans le cœur de l'échantillon (figure 40a).

Les diffractogrammes présentés figure 41 montrent que le traitement thermique de nucléation-croissance appliqué à de la poudre a permis d'exalter la cristallisation de la phase P puisque pour l'échantillon CaNaNd50 (figure 40c) elle devient la phase majoritaire et que l'apatite disparaît complètement pour l'échantillon CaNaNd70. Notons que le pic principal de la phase apatite (raie [211]) est visible sur le diffractogramme de l'échantillon CaNaNd85 ce qui montre que cette phase réapparaît en même temps que de la cristobalite (détectée par DRX et apparaissant sur le cliché MEB sous forme de très petites tâches noires). La phase P n'a pas pu être identifiée à partir de la base de données JCPDS.

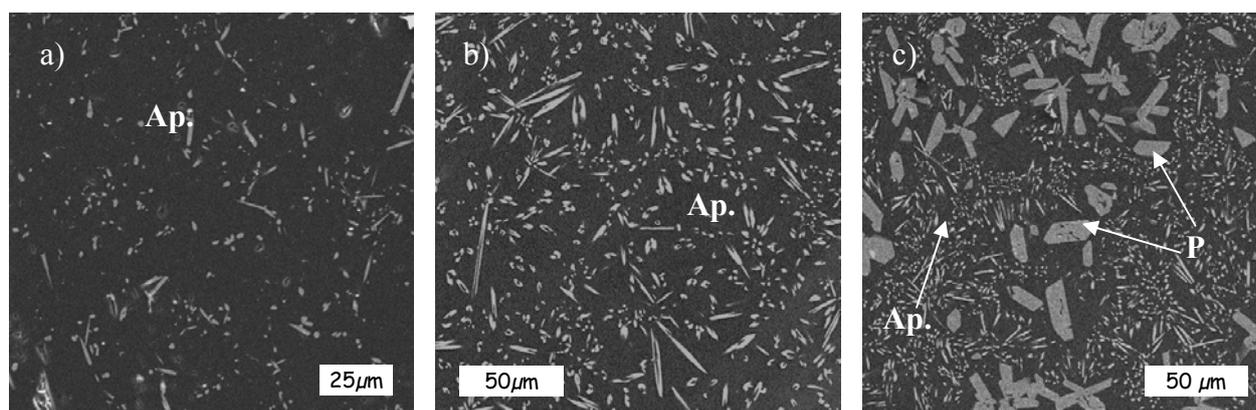


Figure 40: Clichés MEB obtenus en électrons rétrodiffusés des verres CaNaNd0 (a), CaNaNd30 (b) et CaNaNd50 (c) sous forme de poudre (80-125 μm) après traitement thermique de nucléation (2h à $T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance (30h à T_c). Ap : apatite ; P : phase P inconnue.

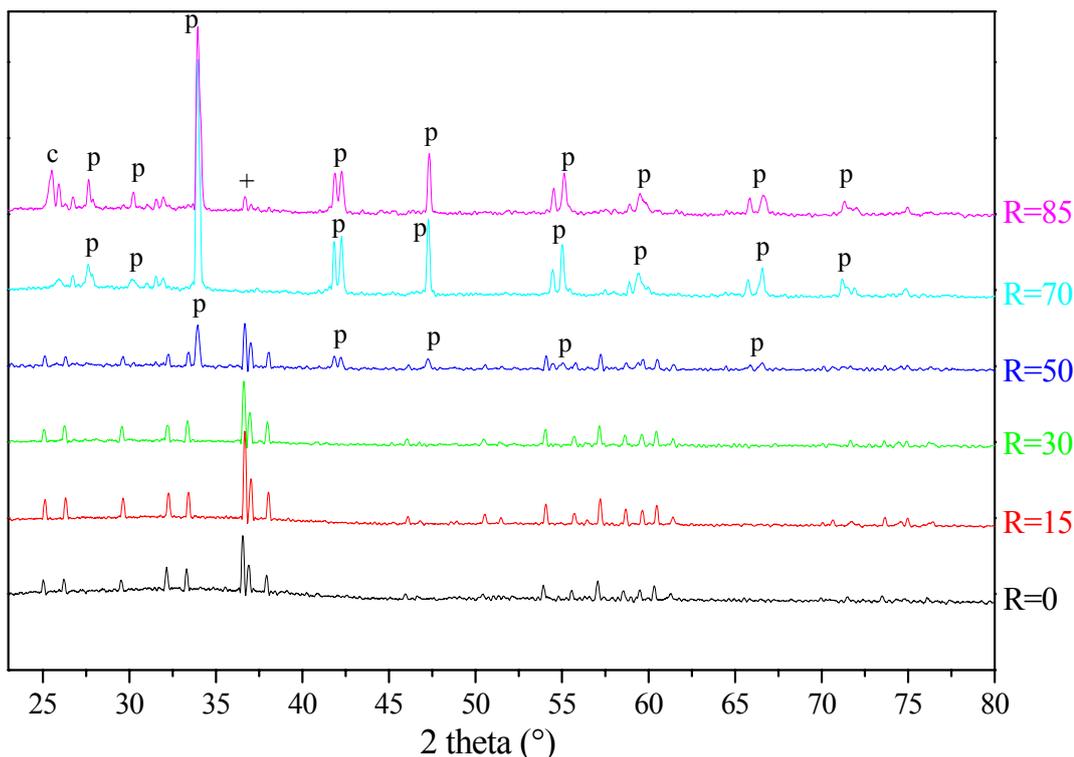


Figure 41: Diffractogrammes de rayons X ($\lambda=1,78897\text{\AA}$) des verres de la série CaNaN_x sous forme de poudre (80-125 μm) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à T_c . Les pics indexés par « p » correspondent à la phase P (détectée pour $R=70$ et $R=85$) et ceux indexés par « c » à la cristobalite. Tous les autres pics de diffraction correspondent à la phase apatite (« + » repère le pic le plus intense de l'apatite pour l'échantillon $R=85$).

IV.4. Etude de la cristallisation du verre A par ATD

Le traitement thermique de refroidissement lent montre que la cristallisation de la phase apatite s'initie principalement à partir de la surface de l'échantillon. Malgré le fait que le traitement thermique de nucléation et croissance devrait favoriser la nucléation homogène (si celle-ci était possible), il semble que la cristallisation soit essentiellement initiées à partir de la surface des échantillons (absence de cristaux dans le cœur des échantillons $R=0$ et $R=85$). Une étude ATD a donc été réalisée afin de préciser le type de cristallisation de l'apatite au sein du verre A. Pour cela des thermogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions pour différentes tranches granulométriques de poudre (figure 42). Les détails techniques de l'appareil utilisé sont présentés dans le chapitre 3 §III.1.2.

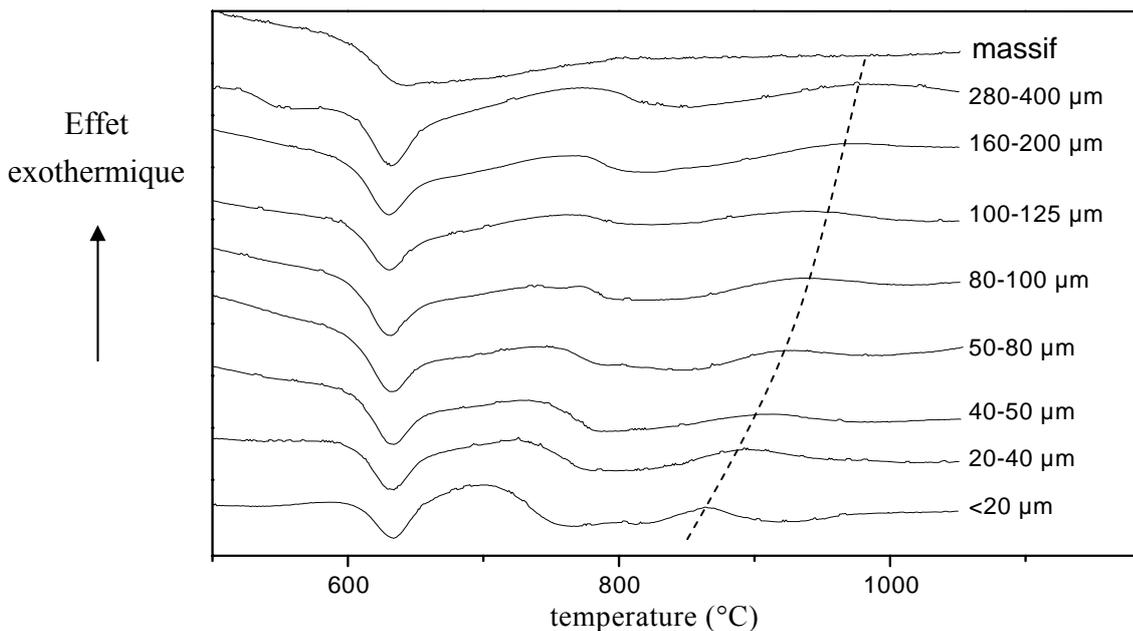


Figure 42: Thermogrammes du verre A (=CaNaNd30) enregistrés avec différentes granulométries de poudres. La courbe en pointillée matérialise le déplacement du pic de cristallisation de l'apatite.

Il ressort de cette étude un déplacement du pic exothermique de cristallisation de l'apatite vers les hautes températures (de 863°C pour la granulométrie inférieure à 20µm à environ 995°C pour la tranche granulométrique 280-400µm) associé à un net élargissement de ce pic à mesure que la taille des grains augmente (pour l'échantillon massif, aucun pic de cristallisation n'est visible). Ce type d'évolution en fonction de la taille des particules est cohérent avec un processus de **cristallisation de surface** [63]. Donc aussi bien les observations microscopiques et les résultats ATD confirment le fait que les cristaux d'apatite nucléés essentiellement de manière hétérogène pour la composition du verre A.

IV.5. Comportement en cristallisation des verres de la série au lanthane

Afin de comparer le comportement en cristallisation des verres au néodyme et de ceux au lanthane, les verres de la série CaNaLax ont tous été soumis aux mêmes traitements thermiques que les verres de la série CaNaNdx (l'effet d'autres terres rares, du lanthane au lutécium, sur la cristallisation du verre R=30 sera développé de manière plus détaillée dans le chapitre 6). Le tableau 13 regroupe les résultats concernant le taux de cristallisation obtenu pour chaque échantillon et chaque traitement thermique (estimation basée sur les observations MEB reportées en annexe 2).

verre	Descente lente en température depuis l'état fondu (1°C/min)		Traitement thermique de 2h à (Tg+20°C) et 30h à Tc			
	surface	cœur	surface	cœur	Tg+20 (°C)	Tc (°C)
CaNaLa0	-	-	ap(ε)	-	617	888
CaNaLa15	ap(ε)	-	ap(+)	La ₂ Si ₂ O ₇ (+)	621	909
CaNaLa30	ap(ε)	-	ap(++)	La ₂ Si ₂ O ₇ (ε)	620	930
CaNaLa50	ap(ε)	-	ap(++) p(+)	ap(+) La ₂ Si ₂ O ₇ (ε)	651	941
CaNaLa70	-	-	ap(ε) p(++)	p(++)	663	992
CaNaLa85	c(ε)	-	ap(ε) p(++) c(+)	p(++) c(+)	688	1007

Tableau 13: Evolution de la tendance à la cristallisation des verres de la série CaNaLax lors d'une descente lente en température (1°C/min) ou par traitement thermique de nucléation et croissance. L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le cœur de l'échantillon a été évaluée qualitativement par observation des échantillons au MEB : - : absence de cristallisation ; ε : très faible cristallisation ; + : faible cristallisation ; ++ : cristallisation modérée ; +++ : cristallisation importante. La nature des phases cristallines est indiquée par « c » (cristobalite), « ap » (apatite) ou « p » (phase inconnue).

IV.5.1. Refroidissement lent en température

L'aspect des échantillons ayant subi une descente lente en température à la vitesse de 1°C/min est présenté dans la figure 43 et les diffractogrammes de fragments de surface de ces échantillons sont reportés figure 44.

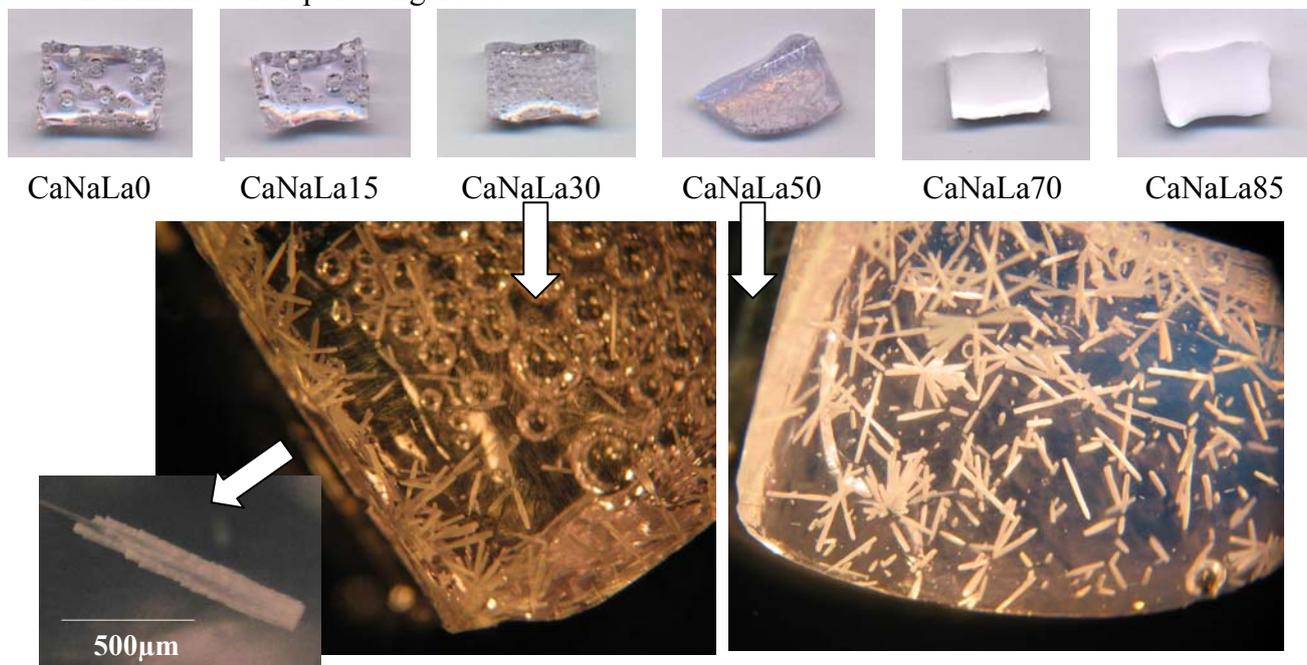


Figure 43: Photos des verres de la série CaNaLax après descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C) et agrandissements à la loupe binoculaire des échantillons CaNaLa30 et CaNaLa50. Une opalescence bleutée apparaît sur l'échantillon CaNaLa50 signe d'un début de démixion au sein du verre résiduel.

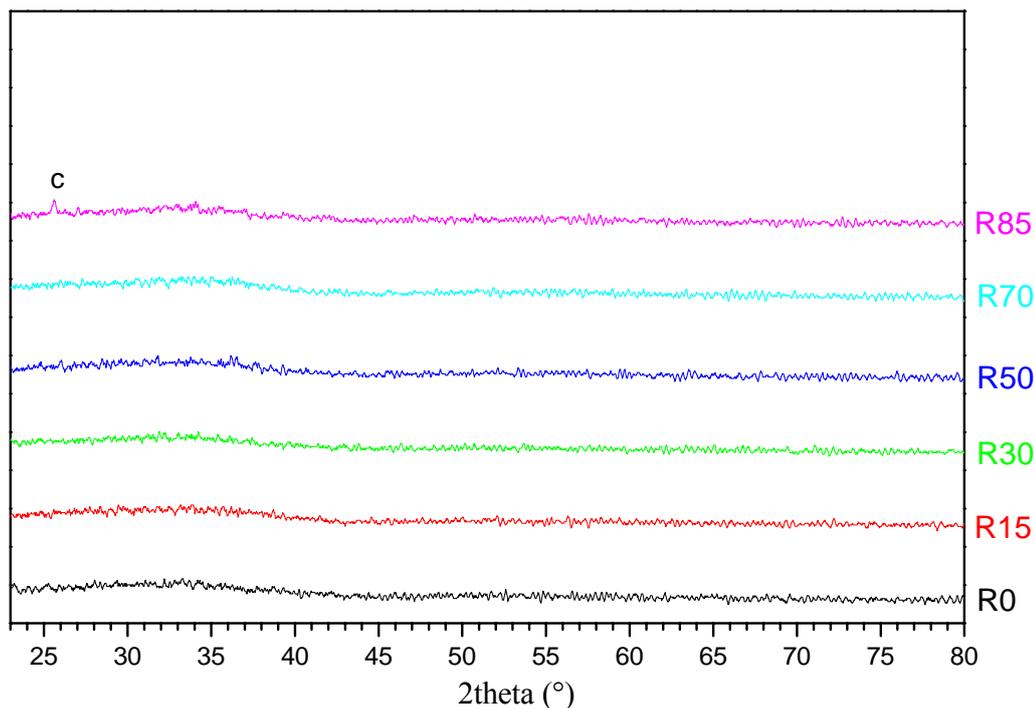


Figure 44: Diffractogrammes de rayons X ($\lambda=1,78897\text{\AA}$) des verres de la série CaNaLax au lanthane (fragments de surface) ayant subi une descente en température à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu (1350°C). Le pic indexé par « c » correspond à de la cristobalite.

La comparaison des figures 35 et 44 montre clairement que la substitution du néodyme par le lanthane provoque un effet très important sur le comportement en cristallisation du liquide surfondu lors du refroidissement lent. La comparaison des échantillons de la série CaNaLax (figure 43) à ceux de la série CaNaNdx (figure 34) ayant subit le même traitement thermique de refroidissement lent met en évidence une nette chute du taux de cristallisation pour les échantillons au lanthane. Ainsi, aucune phase apatite (calcique ou sodique) n'est détectée par DRX pour les échantillons de la série au lanthane (figure 44). Seul un pic de diffraction très peu intense trahit la présence de cristobalite pour R=85 (comme pour le verre homologue au néodyme). L'observation au MEB (annexe 2) révèle la présence de cristaux d'apatite localisés principalement en surface des échantillons R=15, R=30 et R=50 (la taille des cristaux augmentant avec R). Pour l'échantillon CaNaLa50, une légère opalescence indique un début de démixion non visible au MEB. L'échantillon CaNaLa70 apparaît complètement démixé et contrairement au verre CaNaNd70, aucune phase cristalline n'a été observée. L'échantillon CaNaLa85 est également démixé et quelques cristaux de cristobalite ont pu être identifiés en surface.

IV.5.2. Traitement thermique de nucléation (2h à $T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance (30h à T_c).

Regardons à présent l'effet du traitement thermique de nucléation croissance sur les verres de la série au lanthane. L'aspect des cylindres de verre ayant subi le traitement thermique de nucléation et croissance est présenté dans la figure 45. Les diffractogrammes de fragments de surface de ces échantillons sont donnés figure 46.

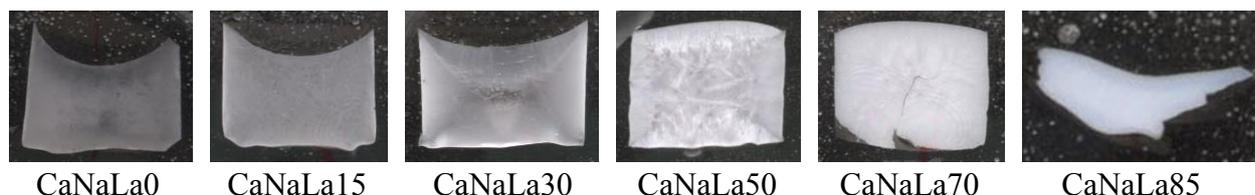


Figure 45: Photos des verres de la série CaNaLax ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à T_c .

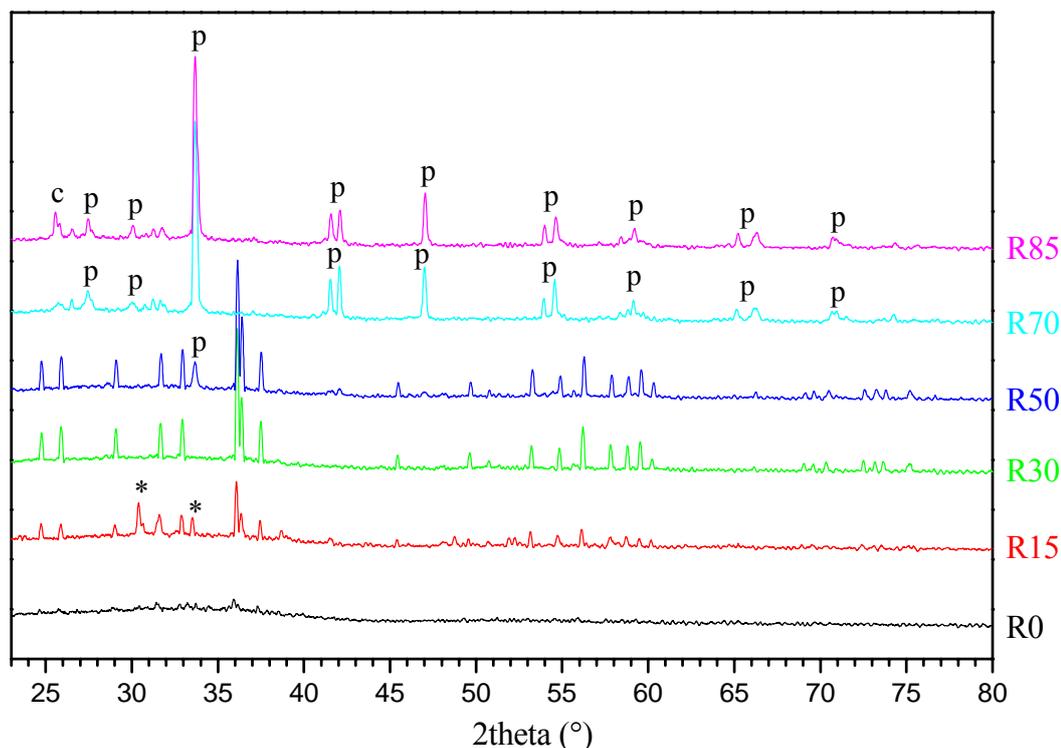


Figure 46: Diffractogrammes de rayons X ($\lambda=1,78897\text{\AA}$) des verres de la série CaNaLax au lanthane (fragments de surface) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à T_c . Les pics indexés par « p » correspondent à la phase P et ceux indexés par « c » à de la cristobalite. Les pics indexés par « * » appartiennent à la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Tous les autres pics de diffraction correspondent à la phase apatite.

Le traitement thermique de nucléation et croissance, appliqué aux échantillons de verres de la série au lanthane, conduit à une évolution globale semblable aux résultats obtenus concernant les verres de la série au néodyme. Pour les échantillons R=85 et R=70 avec du

lanthane, aucun pic de la phase apatite n'est visible (figure 46). Par ailleurs, les pics de diffraction de la phase P semblent beaucoup plus intenses pour l'échantillon CaNaLa50 que pour l'échantillon CaNaNd50. Cependant il faut être prudent sur l'interprétation d'une variation des intensités relatives d'un échantillon à l'autre à cause du problème d'échantillonnage (la sélection d'un fragment de surface peut enrichir artificiellement le composé en une phase apparaissant essentiellement en surface comparée à une phase qui serait localisée plutôt dans le cœur de l'échantillon).

Notons que l'échantillon R=15 présente des pics de diffraction d'une phase secondaire (repérée sur le diffractogramme par *) attribuable au silicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qui n'apparaît pas lors du refroidissement lent et qui n'est jamais observé dans les verres de la série CaNaNdx, mais qui est observé dans les verres de la série alcterLa ayant également subi le traitement thermique de nucléation croissance (chapitre 5 §IV.3.2.). En fait, d'après les clichés MEB de la figure 47, on s'aperçoit que cette phase apparaît pour R=15, R=30 et R=50. Seulement le fait qu'elle ne soit présente qu'au cœur des échantillons massifs de verre fait qu'elle n'apparaît pas toujours sur les diffractogrammes (pour lesquels nous avons sélectionné des fragments de surface).

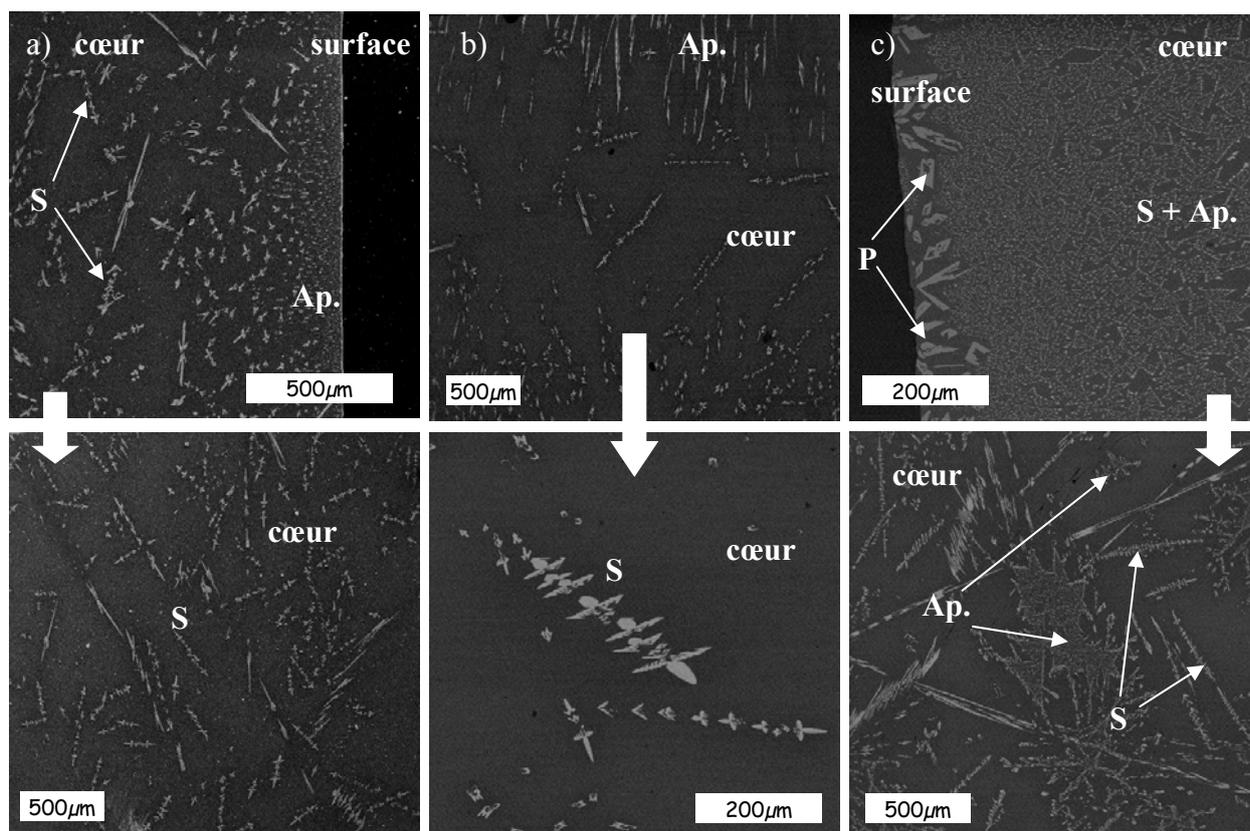


Figure 47: Clichés MEB obtenus en électrons rétrodiffusés des verres CaNaLa15 (a), CaNaLa30 (b) et CaNaLa50 (c) après traitement thermique de nucléation (2h à $T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance (30h à T_c). Ap : apatite ; P : phase P inconnue ; S : silicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

IV.5.3. Analyse RMN ^{23}Na des échantillons CaNaLa0 et CaNaLa30 ayant subi le traitement de nucléation-croissance

Concernant la phase apatite, il apparaît que le sodium n'entre pas (ou très peu) dans sa structure puisque dès que $R \geq 15$, d'après les analyses de compositions, c'est uniquement l'apatite calcique qui est observée. Le but de cette étude est donc de vérifier s'il est possible par spectroscopie RMN de doser le sodium éventuellement incorporé au sein des cristaux d'apatite se formant dans nos échantillons. Pour cela, nous avons enregistré le spectre RMN MAS ^{23}Na d'une apatite sodique céramique $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ afin de connaître le signal RMN du sodium dans la structure apatite (figure 48). Nous avons également enregistré les spectres RMN ^{23}Na du verre CaNaLa30 avant et après traitement thermique de nucléation et croissance (sur poudre de tranche granulométrique 80-125 μm de sorte à maximiser le taux de cristallisation).

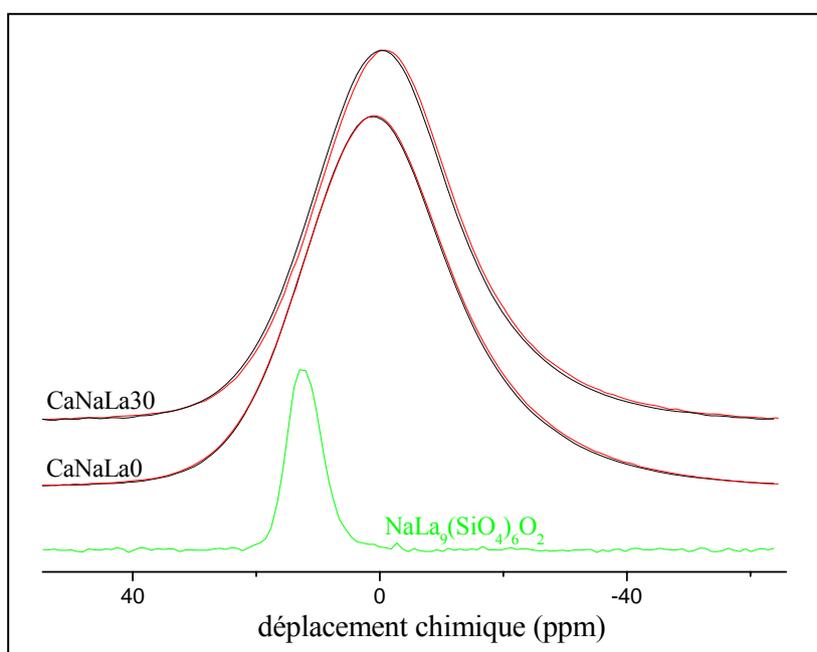


Figure 48: Comparaison des spectres RMN MAS ^{23}Na des verres CaNaLa0 et CaNaLa30 (=verre A) brut de coulé (spectres noirs) et après traitement (sous forme de poudre de granulométrie 80-125 μm) de nucléation de 2h à $T_g+20^\circ\text{C}$ et de croissance de 30h à T_c (spectres rouges). Le spectre de l'apatite $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est également présenté sur la figure.

La comparaison des signaux RMN de l'échantillon CaNaLa30 avant et après traitement thermique (figure 48) montre une superposition parfaite des spectres. Aucun signal du sodium dans un environnement d'apatite n'est donc détecté pour l'échantillon CaNaLa30. Ceci montre également que la cristallisation de l'apatite calcique n'a pas d'effet sensible sur l'environnement moyen des ions Na^+ au sein du verre A.

L'échantillon CaNaLa0 avant et après traitement thermique de nucléation et croissance a également été analysé par RMN ^{23}Na . Aucune contribution du sodium dans une apatite n'est remarquée bien que des cristaux d'apatite sodique aient été observés par MEB (annexe 2). C'est donc que le taux de cristallisation de cet échantillon est trop faible pour pouvoir être détecté par RMN. Notons que si, dans cet échantillon, l'intégralité des 3,56% molaire de Nd_2O_3 cristallisait sous forme d'apatite sodique $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, seulement 0,40% molaire de Na_2O accompagnerait le lanthane dans la phase apatite, ce qui est très faible devant les 20,74% molaire du verre CaNaLa0. S'il est donc difficile de distinguer le signal du sodium au sein de l'apatite sodique formée dans le verre CaNaLa0, il est donc à fortiori encore plus difficile de détecter un tel signal au sein de l'échantillon CaNaLa30 pour lequel seulement une fraction d'ions sodium pourraient éventuellement incorporer l'apatite.

IV.6. Discussion sur le comportement en cristallisation de ces verres

Dans les verres ayant subi le refroidissement lent à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, la phase apatite silicatée $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$ ($x \approx 0,4$ pour $R=30$) apparaît à partir de $R=15$, et son taux de cristallisation augmente jusque $R=50$. La limite de solubilité du néodyme chute de plus de 3,56% molaire à $R=0$ à moins de 3,56% molaire lorsque $R \geq 15$ (i.e. dès que du calcium est introduit dans la composition du verre). Dans une étude portant sur des verres d'aluminoborosilicates riches en gadolinium et ne contenant pas de calcium, Li et al. [64] trouvent une limite de solubilité de la terre rare plus élevée que nous, se situant aux alentours de 10% molaire. Au-delà de cette concentration, une phase apatite silicatée de composition proche de $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ précipite. L'effet des ions calcium est donc d'augmenter l'activité des ions Nd^{3+} dans la fonte, considérant l'équilibre avec la phase apatite silicatée. Ceci pourrait être dû à la ressemblance bien connue de ces deux cations (à cause de leur taille comparable et de leur charge pas trop éloignée, ils se substituent facilement entre eux dans de nombreuses structures cristallines et peut être également dans le réseau vitreux). En conséquence, la différence d'enthalpie libre $\Delta G(T)$ contrôlant la nucléation et la croissance de la phase apatite, est plus élevée avec le calcium qu'avec le sodium. L'enthalpie libre de la phase apatite calcique pourrait être plus basse que celle de la phase apatite sodique (comparaison des états finaux), et/ou l'enthalpie libre des éléments Ca, Nd, et Si dans la fonte, est plus haute que celle des éléments Na, Nd, et Si (comparaison des états initiaux).

Les paramètres cristallographiques de la phase $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$ ($x \approx 0,4 - 0,7$) sont plus bas que ceux reportés par Fahey et al. [62] pour $x=0,2$. Ceci peut être en partie attribué au coefficient de non stœchiométrie x plus élevé, qui doit diminuer le paramètre c (les lacunes d'oxygène sont en effet localisées sur l'axe c). Mais la diminution importante du paramètre a doit être relié à un autre paramètre compositionnel, peut-être l'incorporation d'une faible quantité de bore dans les sites du silicium, comme cela a été suggéré par Li et al. sur la base d'analyses de microsonde électronique de leurs cristaux d'apatite contenant sodium et gadolinium [64]. La

diminution régulière des paramètres a et c avec R (figure 49) suggère une augmentation du paramètre de non stœchiométrie x et du taux de substitution Si/B dans les cristaux, ce qui est raisonnable étant donné que le rapport Ca/Na dans le verre augmente considérablement (de 0 à 5 pour $R=0$ à 85), et que la phase riche en ions modificateurs s'enrichit en bore. L'incorporation d'aluminium dans les sites du silicium ne semble pas se produire au sein de nos cristaux bien que l'existence de ce type de substitution ait été signalé dans la littérature [65] (voir chapitre 2 §II.2.2.). Enfin, il est probable que quelques ions Na^+ et Nd^{3+} substituent deux ions Ca^{2+} dans les cristaux d'apatite à $R=15$ puisque d'après le tableau 12 le rapport Nd/Ca mesuré par microsonde électronique est légèrement supérieur à 4 (la teneur en sodium dans ces cristaux n'a pas pu être directement mesurée du fait qu'elle est très faible et que la migration du sodium sous l'impact du faisceau d'électrons focalisé rend la mesure imprécise).

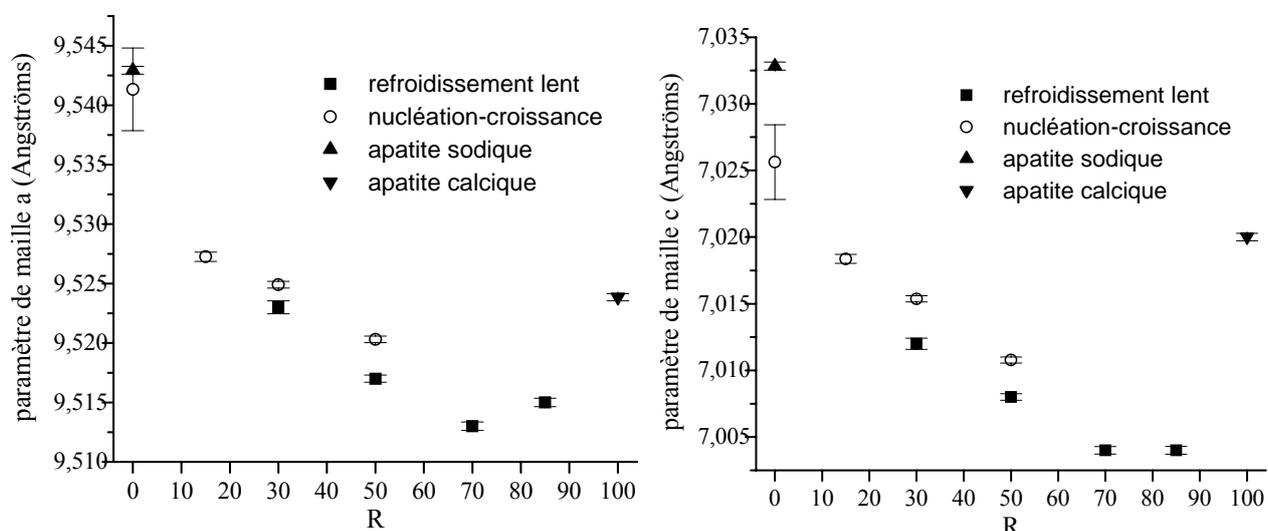


Figure 49: Paramètres de maille ($a=b$; c) de la phase apatite calcique apparaissant dans les verres de la série $CaNaNdx$ après refroidissement lent à $1^\circ C/min$ et traitement thermique de nucléation et croissance. Les paramètres d'apatites sodique et calcique céramiques de composition stœchiométrique sont également reportés.

Les échantillons qui ont subi le traitement de nucléation et de croissance se divisent en deux catégories. Pour $0 \leq R \leq 30$ (valeurs pour lesquelles les verres parents sont homogènes) on observe seulement la cristallisation d'apatite calcique. Bien que la nature de la cristallisation soit hétérogène, une densité plus importante de cristaux est obtenue après l'étape de nucléation, ce qui indique que la cristallisation d'apatite est favorisée aussi bien thermodynamiquement que cinétiquement. Les domaines de température de nucléation croissance doivent se recouvrir de façon significative puisque l'apatite peut nucléer et croître par refroidissement lent du liquide surfondu. Pour $50 \leq R \leq 85$, le processus de cristallisation change, vraisemblablement du fait de l'apparition d'une séparation de phase verre-verre. Une phase silicate de néodyme et de calcium (« phase P »), de composition proche de $Ca_{10}Nd_7Si_{20,75}O_{62}$, apparaît sous la forme de cristaux prismatiques présentant des cavités remplies de verre résiduel. Le tableau 14 montre qu'au sein

de cette phase, le rapport (Ca+Nd)/Si reste constant quelque soit la composition du verre parent et égal à $0,82 \pm 0,02$ avec une teneur en Si proche de 20% molaire ce qui fait que du point de vue de la composition cette phase se rapproche d'un composé de type wollastonite, dans lequel des ions Ca^{2+} seraient substitués par des ions Nd^{3+} (l'électroneutralité étant alors assurée par des lacunes cationiques sur les sites du calcium), et de formule $\text{Ca}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{SiO}_3$ ($x \approx 0,18$). Par ailleurs, la faible teneur en zirconium semble indiquer que la phase P incorpore Zr en tant qu'impureté. En comparant la forme et la taille de ces cristaux à ceux d'apatite calcique sur les images MEB, il est évident que la vitesse de croissance de la phase P est supérieure à celle de la phase apatite calcique (température de croissance aux alentours de 960°C). Dans l'ensemble, nos résultats de cristallisation montrent que la phase P nucléée à la surface des verres parents dans des conditions de forte surfusion et croît plus rapidement que la phase apatite calcique une fois qu'elle a nucléé. Une forte surfusion semble nécessaire pour vaincre la barrière d'énergie de surface à la nucléation, indiquant dans ce cas là que le ΔG de cette phase est assez bas (sûrement plus bas que le ΔG de la phase apatite calcique). Cependant ceci peut aussi indiquer que la phase P a besoin de la microstructure interconnectée pour nucléer et croître pour des raisons chimiques. En effet, la composition de la phase riche en modificateurs dans la microstructure interconnectée est vraisemblablement enrichie en silicium par rapport à la composition dans la microstructure démixée, ce qui permet formation de la phase P qui contient plus de silicium que la phase apatite.

	Ca	Nd	La	Si	Zr	O	(Ca+Nd)/Si
CaNaNd50	10,75 <i>0,14</i>	6,12 <i>0,23</i>	-	20,60 <i>0,13</i>	0,47 <i>0,16</i>	62,06 <i>0,05</i>	0,819 <i>0,016</i>
CaNaNd85	10,89 <i>0,19</i>	5,84 <i>0,39</i>	-	20,48 <i>0,13</i>	0,73 <i>0,25</i>	62,06 <i>0,05</i>	0,817 <i>0,016</i>
CaNaLa85	10,52 <i>0,11</i>	0,29 <i>0,04</i>	6,23 <i>0,12</i>	20,53 <i>0,11</i>	0,36 <i>0,09</i>	62,07 <i>0,05</i>	0,830 <i>0,013</i>
$\text{Ca}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{SiO}_3$	9,5	7,5	-	20,8	0	62,2	0,82

Tableau 14: Compositions chimiques (mesurées par microsonde électronique), données en % molaire, des cristaux de phase P apparaissant au sein des verres ayant subi le traitement thermique de nucléation croissance. La teneur en oxygène a été déterminée par stœchiométrie. Les chiffres en italiques représentent la déviation standard obtenue sur dix mesures. La dernière ligne du tableau indique la composition d'une phase hypothétique $\text{Ca}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{SiO}_3$ de type wollastonite avec un rapport (Ca+Nd)/Si comparable à celui mesuré expérimentalement.

Le diffractogramme de la phase P ne ressemble pas à celui de la phase wollastonite CaSiO_3 ce qui signifie que bien qu'ayant une composition compatible avec une phase de type $\text{Ca}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{SiO}_3$, il demeure vrai que la phase P n'a pas la structure wollastonite ou s'en écarte significativement. Ainsi, la structure cristallographique de la phase P n'a pas pu être élucidée dans ce travail de thèse. Le faible rapport (Ca+Nd)/Si, suggère que les tétraèdres SiO_4 forment

des chaînes polymérisées comme dans la wollastonite, ce qui est intéressant car dans la littérature, il n'est fait aucune mention de structure silicate riche en terre rare dans laquelle plus de deux tétraèdres SiO_4 sont polymérisés [66]. Par ailleurs, bien qu'il existe une solution solide de Nd dans la structure Ca_2SiO_4 (tétraèdres SiO_4 isolés), à notre connaissance, aucune solution solide n'est signalée pour CaSiO_3 [67].

Signalons tout de même que les travaux de Costantini et al. [68] portant sur la dévitrification de verres du système $(2-x)\text{CaO}.x/3\text{La}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ($x=0$ à 1,4) mettent en évidence l'apparition d'une phase cristalline inconnue, apparaissant pour $x > 0$, et dont le diagramme de rayons X (figure 50) présente une ressemblance troublante avec celui de la phase P, à ceci près que les diffractogrammes présentés par ces auteurs ont été enregistrés avec la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54182\text{\AA}$) alors que les diffractogrammes figurant dans ce mémoire de thèse ont été enregistrés pour la raie $\text{K}\alpha 1$ du cobalt ($\lambda_{\text{CoK}\alpha 1}=1,78897\text{\AA}$). Le pic de Bragg principal de cette phase apparaît vers $2\theta=29^\circ$ selon la raie raie $\text{CuK}\alpha$ sur la figure 50 ce qui fait $2\theta=33,8^\circ$ selon la raie $\text{CoK}\alpha 1$. Il y a donc parfaite coïncidence du pic principal de cette phase avec le pic principal de la phase P apparaissant dans nos verres.

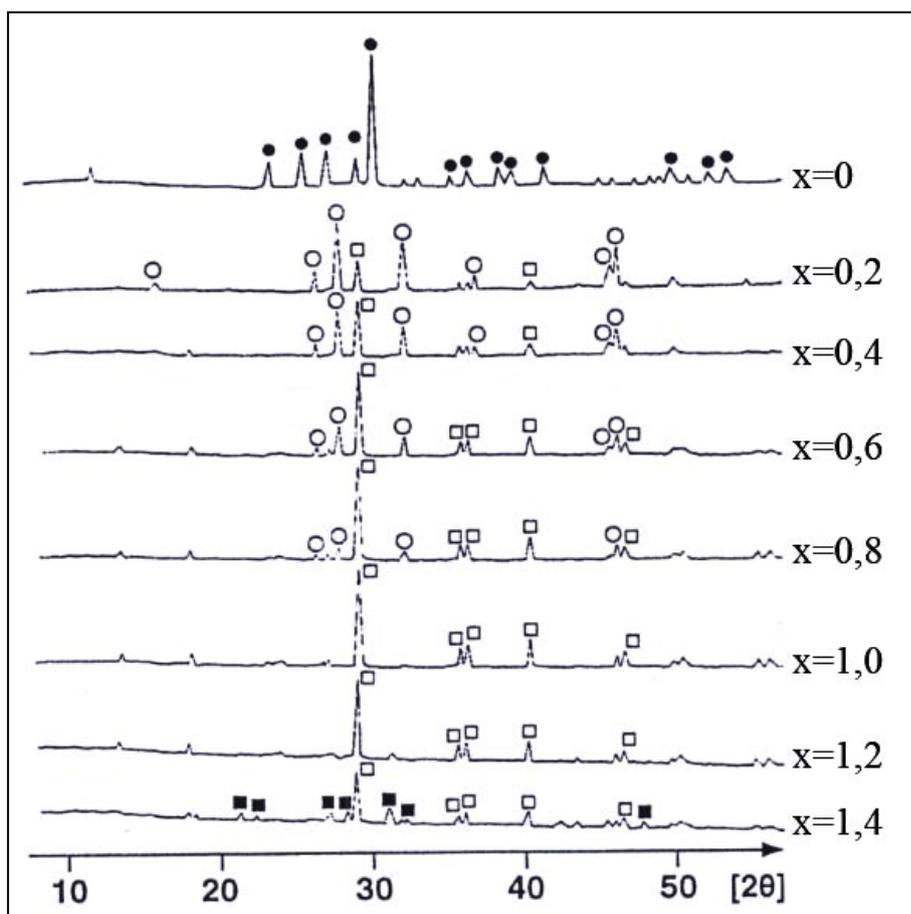


Figure 50: Diffractogrammes de rayons X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54182\text{\AA}$) de verres cristallisés appartenant au système $(2-x)\text{CaO}.x/3\text{La}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ($x=0$ à 1,4) [68]. (●) : wollastonite ($\beta\text{CaO.SiO}_2$) ; (○) pseudowollastonite ($\alpha\text{CaO.SiO}_2$) ; (■) $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$; (□) phase inconnue.

V. Conclusion du chapitre 4

Les résultats obtenus lors de l'étude des séries de verres CaNaNdx et CaNaLax ont montré que la variation du rapport Ca/Na entraîne des modifications importantes à la fois au niveau des caractéristiques physiques et de la structure du verre et de son comportement en cristallisation.

Au niveau des caractéristiques physiques, une nette augmentation de Tg d'environ 110°C est observée de R=0 à R=100. La substitution de plus de la moitié de la teneur en sodium par du calcium provoque une séparation de phase verre-verre avec l'apparition d'une phase très riche en silice accompagnée d'une autre phase concentrant les ions modificateurs et la terre rare.

Pour ce qui est des échantillons homogènes à l'échelle microscopique (R≤50), les études structurales ont montré que la substitution du sodium par le calcium entraîne la diminution de la proportion des entités SiO₄ Q³ au profit des SiO₄ Q² et Q⁴. L'aluminium demeure en coordinence 4 et il a été établi que la compensation de charge des entités AlO₄⁻ est assurée très majoritairement par les ions sodium. Contrairement à l'aluminium, la spéciation du bore évolue nettement avec le taux de substitution R. Les entités BO₄⁻ ont une affinité clairement plus marquée vis à vis des ions Na⁺ que des ions Ca²⁺, ce qui provoque une chute de la proportion de bore en coordinence 4 lorsque le sodium est remplacé par le calcium. L'environnement du sodium évolue également puisque l'augmentation de R provoque une augmentation de la distance Na-O au sein des verres. Cette variation de distance peut s'expliquer grâce à des considérations de valence de liaison par l'arrivée de calcium dans le réseau silicaté et par le caractère de compensateur de charge des ions Na⁺ de plus en plus marqué au fur et à mesure que la concentration de sodium diminue dans le verre.

L'environnement local du néodyme varie relativement peu, ce qui montre qu'il trouve le moyen pour tous les verres de satisfaire son environnement. Son polyèdre de coordination s'accommode juste de la variation de la force de champ moyenne des ions modificateurs présents dans son voisinage par de légères modifications des distances Nd-O.

La variation du rapport Ca/Na modifie également le comportement en cristallisation des verres de la série CaNaNdx. Il a été mis en évidence à la fois par refroidissement lent et par traitement thermique de nucléation et croissance une nette augmentation de la tendance à la cristallisation de la phase apatite avec l'augmentation du taux de substitution R ce qui va dans le sens d'une chute de la solubilité du néodyme avec l'enrichissement du verre en calcium. Pour l'application de confinement de déchets envisagée ici, il est donc souhaitable de diminuer le taux de calcium afin de réduire la propension du verre à la cristallisation. Cependant, la présence de calcium est indispensable pour assurer une bonne durabilité chimique du verre. La composition du verre A constitue donc un bon compromis. Mis à part pour l'échantillon R=0, aucune incorporation de sodium n'a été détectée dans les cristaux d'apatite (Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂). L'analyse microsonde a seulement permis de mettre en évidence un écart à la stœchiométrie dû à la

substitution d'une fraction du néodyme par du calcium ($\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5x}$ avec $x=0,4$ à $0,7$). A partir de $R=70$, une nouvelle phase cristalline apparaît (phase P). Cette phase cristalline apparaît en surface lors d'un traitement thermique de nucléation et croissance mais ne se forme pas lors d'une descente lente en température. Celle-ci ne risque donc pas de se former dans les colis de verre lors du refroidissement. La structure cristalline de cette phase n'a pu être identifiée jusqu'alors mais sa composition se rapproche de celle d'un composé de type wollastonite dans lequel du néodyme entrerait en substitution du calcium ($\text{Ca}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{SiO}_3$ avec $x\approx 0,18$). Finalement, cette étude a également mis en évidence un impact assez important de la substitution du néodyme par le lanthane sur le comportement en cristallisation de ces verres. Cet aspect sera plus amplement abordé dans le chapitre 6, consacré à l'influence de la nature de la terre rare sur la structure du verre mais également sur sa tendance à la cristallisation.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons l'effet sur la structure et la cristallisation d'un changement de nature des ions alcalins (remplacement de Na^+ par Li^+ , K^+ , Rb^+ puis Cs^+) ou des ions alcalino-terreux (remplacement de Ca^{2+} par Mg^{2+} , Sr^{2+} puis Ba^{2+}) à R fixe ($R=30$). Cette étude permettra d'analyser un autre aspect du rôle des ions modificateurs au sein du verre A.

Références bibliographiques :

- ¹ D.G. Burnett, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **11** (1970) 125-135
- ² M. Yamane, T. Sakaino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (3) (1968) 178
- ³ L. Delorme, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Volatility mechanisms in borosilicate glasses and melts of nuclear interest. Influence of their structure. (1998).
- ⁴ G.E. Brown Jr., F. Farges, G Calas, *Rev. Mineral.*, **32** (1995) 317-410
- ⁵ H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991) 53-64
- ⁶ J. Schneider, V.R. Mastelaro, E.D. Zanotto, B.A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, A.C. Wright, H.Panepucci, *J. Non-Cryst. Solids*, **325** (2003) 164-178
- ⁷ T. Nanba, M. Nishimura, Y. Miura, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68** 24 (2004) 5103-5111
- ⁸ R. Martens, W. Müller-Warmuth, *J. Non-Cryst. Solids*, **265** (2000) 167-175
- ⁹ L.-S. Du, J.F. Stebbins, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **27** (2005) 37-49
- ¹⁰ D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chem. Geol.*, **229** (2006) 173-185
- ¹¹ D.R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, D. Massiot, *J. Non-Cryst. Solids*, **353** (2007) 180-184
- ¹² I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, J-L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, N. Baffier, *Phys. Chem. Glasses*, **46** (2006) 320-329
- ¹³ G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J.M.D. Coey, J.-P. Rebouillat, A. Liénard, *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 2513-2530
- ¹⁴ G. Le Caër and R.A. Brand, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10** (1998) 10715-10774
- ¹⁵ F. Angeli, T. Charpentier, P. Faucon, J.-C. Petit, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 10356-10364
- ¹⁶ S. Ghose, T. Tsang, *Am. Mineral.*, **58** (1973) 748-755
- ¹⁷ N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Petite: *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) 7625-7635
- ¹⁸ I. Bardez, Thèse de doctorat 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. (2004)
- ¹⁹ A.N. Cormack, J. Du, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** (2001) 283-289
- ²⁰ E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 1730-1735
- ²¹ F. Angeli, J.M. Delaye, T. Charpentier, J.C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, *J. Non-Cryst. Solids*, **276** (2000) 132-134
- ²² N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Wallez, D. Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids*, **341** (2004) 26-34
- ²³ L-S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, **315** (2003) 239-255
- ²⁴ J.F. Stebbins, P. Zhao, S. Kroeker, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **16** (2000) 9-19
- ²⁵ B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Phys. Chem. Glasses*, **31** (1) (1990) 30-41
- ²⁶ P. Zhao, S. Kroeker, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, **276** (2000) 122-131
- ²⁷ A. Duddridge, D. Holland, S.M. Dixon, C.R. Scales, *Glass Technol.*, **44** (2) (2003) 85-89
- ²⁸ F. Angeli, M. Gaillard, T. Charpentier, P. Jollivet, *J. Non-Cryst. Solids*, soumis
- ²⁹ L.-S. Du, J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 3508-3520
- ³⁰ Y.H. Yun, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **27** (1978) 363-380

- ³¹ J.G. Darab, X. Feng, J.C. Linehan, P.A. Smith, *Environmental Issues and Waste Management Technologies II*, Ceramic and Nuclear Industries, Indianapolis (1996) 103-110
- ³² F. Angeli, M. Gaillard, T. Charpentier, P. Jollivet, *J. Non-Cryst. Solids*, soumis
- ³³ L. Cormier, D. Ghaleb, J.M. Delaye, G. Calas, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14495-14499
- ³⁴ L. Galois, G. Calas, A. Ramos, M. Le Grand, T. Allard, G. Morin, C. Fillet, F. Pacaud, dans « *Actes des journées sur le verre. Recherche scientifique pour un confinement de haute performance* », université d'été CEA Valrhô (1997) 59-64
- ³⁵ G. Calas, L. Cormier, L. Galois, A. Ramos, S. Rossano, dans « *Actes des journées sur le verre. Recherche scientifique pour un confinement de haute performance* », université d'été CEA Valrhô (1997) 51-58
- ³⁶ H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **331** (2003) 128-136
- ³⁷ L. van Wüllen, W. Müller-Warmuth, D. Papageorgion, H.J. Pentinghaus, *J. Non-Cryst. Solids*, **171** (1994) 53-67
- ³⁸ S. Kroeker, J. F. Stebbins, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 6239-6246
- ³⁹ H. Maekawa, T. Nakao, S. Shimokawa, T. Yokokawa, *Phys. Chem. Miner.*, **24** (1) (1997) 53-65
- ⁴⁰ F. Angeli, Thèse de doctorat de l'Université Paris VII (2000).
- ⁴¹ E. Ratai, M. Janssen, H. Eckert, *Solid State Ionics*, **105**, 25-37 (1998).
- ⁴² D.R. Neuville, B.O. Mysen, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **60** (10) (1996) 1727-1737
- ⁴³ D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A-M. Flank, *J. Non-Cryst. Solids*, **323** (2003) 207-213
- ⁴⁴ H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids*, **292** (2001) 167-176
- ⁴⁵ T. Schaller, J.F. Stebbins, M.C. Wilding, *J. Non-Cryst. Solids*, **243** (1999) 146-157
- ⁴⁶ R.A. Condrate, dans *Rare Elements in Glasses*, Ed. J.E. Shelby (1994) 209-232.
- ⁴⁷ D.R. Neuville, *Chem. Geol.*, **229** (2006) 28-41
- ⁴⁸ K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids*, **176** (1994) 237-246
- ⁴⁹ M.M. Mann, L.G. DeShazer, *J. Appl. Phys.*, **41** (1975) 2951-2957
- ⁵⁰ H. Li, L. Li, J.D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J.G. Darab, D.K. Peeler, *J. Non-Cryst. Solids*, **278** (2000) 35-57
- ⁵¹ K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H.P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids*, **231** (1998) 189-199
- ⁵² M.H. Bartl, K. Gatterer, H.P. Fritzer, S. Arafa, *Spectrochim. Acta, Part A*, **57** (2001) 1991-1999
- ⁵³ D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant, D.R. Neuville, *Opt. Mater.*, soumis
- ⁵⁴ K. Gatterer, dans *Proc. Second Int. Conf. on Borates Glasses, Crystals and Melts*, Ed. A. C. Wright, S. A. Feller and A. C. Hannon, Alden Press, Oxford (1997) 384-391
- ⁵⁵ A.A. Dymnikov, A.K. Prezhevskii, *J. Non-Cryst. Solids*, **215** (1997) 83-95
- ⁵⁶ X. Deschanel, S. Peugeot, J.N. Cachia, T. Charpentier, *Prog. Nucl. energy* (2007) sous presse
- ⁵⁷ N.E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **47** (1991) 192
- ⁵⁸ A. Bonamartini Corradi, V. Cannillo, M. Montorsi, C. Siligardi, A.N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 1185-1191
- ⁵⁹ M. Le Grand, Thèse de doctorat de l'Université de Paris VII, Les platinoïdes et le molybdène

dans des verres d'intérêt nucléaire : étude structurale. (2004)

⁶⁰ J.H. Cowan, W.M. Buehl, J.R. Hutchins, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 10 (1966) 559-562

⁶¹ J. Felsche, *J. Solid State Chem.*, **5** (1972) 266-275.

⁶² J.A. Fahey, W.J. Weber, F.J. Rotella, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985) 145-158

⁶³ P. Loiseau, D. Caurant, O. Majérus, N. Baffier, C. Fillet, *J. Mater. Sci.*, **38** (2003) 853-864

⁶⁴ L. Li, D.M. Strachan, H. Li, L.L. Davis, M. Qian, *J. Non-Cryst. Solids*, **272** (2000) 46-56

⁶⁵ T. Takeda, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, *Sens. Actuators, B*, **115** (2006) 455-459.

⁶⁶ J. Felsche, dans *Structure and bonding*, Ed. Springer-Verlag, Heidelberg, **Vol. 13** (1973) 99-197

⁶⁷ N.F. Fedorov, I.F. Andreev, T.F. Korneeva, *Inorg. Mater.*, **8** [12] (1972) 1919-1921

⁶⁸ A. Costantini, R. Fresa, A. Buri, F. Branda, *Silic. Indus.*, **7-8** (1996) 171-175

Chapitre 5. Rôle des ions modificateurs alcalins et alcalino-terreux

I. CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	154
I.1. Particularités de synthèse.....	155
I.2. Densité.....	155
I.3. Température de transition vitreuse	158
II. STRUCTURE DU RESEAU VITREUX.....	161
II.1. Spectroscopie RMN	162
II.1.1. RMN ^{27}Al	162
II.1.2. RMN ^{11}B	167
II.1.3. RMN ^{23}Na	170
II.2. Spectroscopie Raman	173
II.3. Conclusion.....	176
III. ENVIRONNEMENT DE LA TERRE RARE.....	177
III.1. Spectroscopie d'absorption optique.....	177
III.1.1. Etude de la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$	177
III.1.2. Etude de la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^4\text{G}_{7/2}$	179
III.2. Spectroscopie EXAFS	180
III.3. Conclusion	182
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN CRISTALLISATION	182
IV.1. Refroidissement lent à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu (1350°C).....	183
IV.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance.....	188
IV.3. Comportement en cristallisation des verres comportant du lanthane	194
IV.3.1. Refroidissement lent en température	195
IV.3.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance.....	197
IV.4. Discussion.....	200
V. CONCLUSION DU CHAPITRE 5	202

Chapitre 5. Rôle des ions modificateurs alcalins et alcalino-terreux

Ce chapitre constitue le second volet d'étude concernant le rôle des ions modificateurs dans le verre A. Après s'être intéressé dans le chapitre 4 à l'effet de la variation du rapport Ca/Na sur la structure et la tendance à la cristallisation du verre A, nous allons à présent étudier l'impact de l'incorporation dans ce verre d'autres ions alcalins en substitution du sodium ou d'autres ions alcalino-terreux en substitution du calcium. Rappelons que le but de cette étude est principalement de simuler sur une composition simplifiée l'effet des autres ions alcalins et alcalino-terreux présents dans la composition complète du verre nucléaire et provenant des solutions de produits de fission (chapitre 1, tableau 2) ou apportés par la fritte de verre. Evidemment, cette approche constitue une simplification forte puisque les teneurs de ces éléments au sein du verre réel ne sont pas respectées et chaque élément est considéré ici individuellement.

Deux séries de verres sont étudiées dans ce chapitre. Dans la série de verre alcNd, les ions sodium du verre A sont totalement et successivement remplacés par les ions alcalins Li^+ , $\text{K}^{+ (1)}$, Rb^+ et Cs^+ (en présence de calcium comme seul ion alcalino-terreux). Dans la série alcterNd, les ions calcium du verre A sont également totalement et successivement substitués par les ions alcalino-terreux $\text{Mg}^{2+ (1)}$, Sr^{2+} et Ba^{2+} (en présence de sodium comme seul ion alcalin). Pour ces deux séries de verres, toutes les concentrations molaires sont maintenues constantes (le nombre de cations et d'ions oxygène est donc maintenu constant). Précisons que pour les besoins de la spectroscopie RMN, deux séries de verres supplémentaires (alcLa et alcterLa) ont été élaborées en remplaçant la quasi totalité du néodyme (sélectionné dans le cadre de cette étude pour ses propriétés optiques intéressantes et car c'est la terre rare la plus abondante dans les produits de fission) par du lanthane (terre rare diamagnétique).

Nous nous sommes particulièrement intéressés dans ce chapitre à l'impact de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux présents dans la composition, sur la structure du réseau vitreux et l'environnement des terres rares (Nd^{3+}) ainsi que sur la tendance du liquide surfondu à cristalliser et la composition des cristaux (impact en particulier sur la cristallisation d'apatite mise en évidence dans le verre A).

I. Caractérisations macroscopiques

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'impact du changement de nature des ions alcalins ou alcalino-terreux sur les propriétés macroscopiques du verre A (densité, température de transition vitreuse).

¹ Notons que les ions K^+ et Mg^{2+} ne sont pas présents dans la composition du verre nucléaire complet (Tableau 4 chapitre 1 §IV.3.). Cependant, nous les avons étudiés dans ce chapitre afin de compléter les séries alcNd et alcterNd.

I.1. Particularités de synthèse

Le mode de synthèse général est présenté au chapitre 3 §II.1.2. Mis à part les verres au césium, aucune difficulté de synthèse n'a été rencontrée. Les échantillons obtenus sont transparents et homogènes à l'échelle macroscopique. Concernant les verres au césium, une croûte s'est formée à la surface du liquide à l'issue de la première étape de fusion (voir figure 1 du chapitre 3 §II.1.2.). La fonte correspondante était également très visqueuse ce qui a rendu la coulée difficile. A l'issue de la seconde étape de fusion, conservée à 1300°C afin d'éviter une évaporation excessive de césium, et réalisée après extraction et broyage du verre récupéré lors de la première fusion, on n'observe plus de croûte de surface et la fonte, nettement moins visqueuse, a pu être coulée à 1400°C sous la forme de cylindres. Notons que le verre CsLa présente les mêmes difficultés de synthèse que son homologue CsNd, à la nuance près que la fonte semblait un peu plus fluide que celle du verre CsNd.

L'analyse chimique de la composition des verres (voir annexe 1) montre que les compositions expérimentales sont proches des compositions théoriques mais que de légères pertes en alcalins essentiellement (inférieures à 2% molaire) sont à noter. Des verres aluminosilicate, développés pour servir de matrice de confinement spécifique du césium, ont été étudiés [1]. Il en ressort que des verres avec des teneurs atteignant 11% massique de Cs₂O ont pu être élaborés, avec des pertes relatives en oxyde de césium inférieures à 5% massique. Bien que les verres au césium (CsNd et CsLa) que nous avons étudiés ici contiennent environ 39% massique (soit 14,4% molaire) de Cs₂O, le fait que la température de fusion retenue pour notre synthèse soit plus basse (fusion à 1300°C) peut expliquer les faibles pertes observées.

I.2. Densité

Les évolutions des densités des verres recuits des séries alcalins et alcalino-terreux au néodyme et au lanthane, déterminées selon la méthode d'Archimède, sont présentées figure 1a. Les évolutions des volumes molaires en oxygène correspondants, déterminés à partir des densités sont représentées figure 1b. Tout d'abord, notons que la densité des verres contenant du néodyme est systématiquement plus élevée que celle des verres homologues au lanthane. Ceci est attribuable à la différence de masse molaire entre les deux lanthanides ($M(\text{La}) = 138,91 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Nd}) = 144,24 \text{ g.mol}^{-1}$) puisque les volumes molaires en oxygène des verres au néodyme sont globalement égaux à ceux des verres au lanthane.

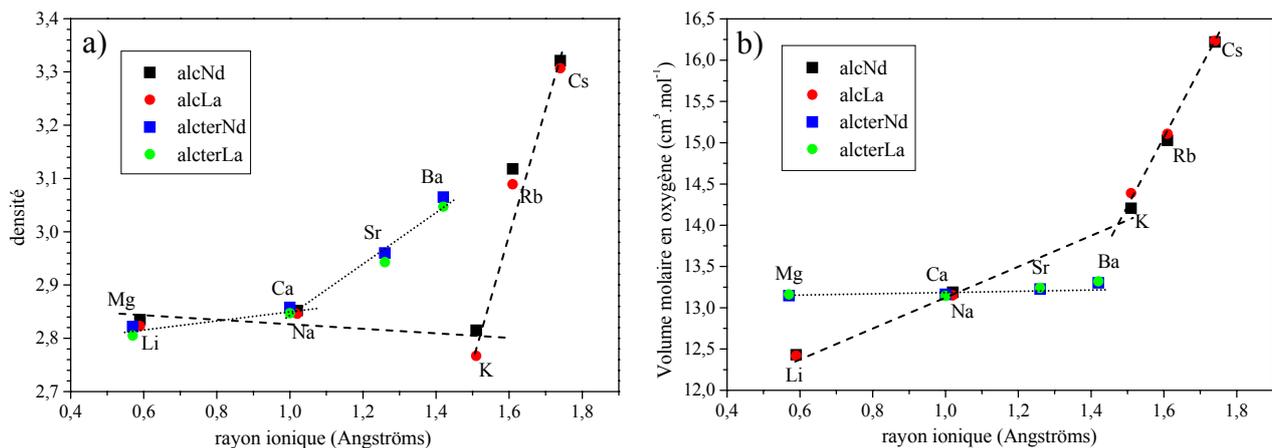


Figure 1: Densités (a) et volumes molaires en oxygène (b) reportés en fonction du rayon ionique [2] (associés aux coordinences les plus probables dans les verres [3]) de l'ion alcalin (pour les séries alcNd et alcLa) ou alcalino-terreux (pour les séries alcterNd et alcterLa). Chaque point correspond à une moyenne effectuée sur six mesures consécutives sur le même cylindre de verre recuit. L'incertitude expérimentale fournie par cette procédure est d'environ $\pm 0,01$ pour les densités et $\pm 0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les volumes molaires en oxygène.

Effet de la nature de l'ion alcalin sur la densité et le volume molaire en oxygène

En ce qui concerne les verres de la série à alcalin variable, on observe une variation non monotone de la densité (figure 1a) semblable à celle présentée dans la littérature [4] pour des verres binaires silicates alcalins $\text{R}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ et $\text{R}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$ (figure 2a). Pour ce qui est du volume molaire en oxygène, il faut préciser que contrairement aux verres des séries CaNaNd_x et CaNaLa_x du chapitre 4, pour lesquels seule la concentration en anions O^{2-} était maintenue constante, pour les verres des différentes séries étudiées ici, le nombre de cations alcalins et alcalino-terreux et d'anions oxygène est maintenu constant et donc l'évolution du volume molaire en oxygène traduit directement la contraction ou la dilatation globale du réseau vitreux. Ainsi, l'augmentation du volume molaire en oxygène pour les verres des séries alcNd et alcterNd (figure 1b) traduit l'expansion du réseau vitreux attribuable à l'augmentation de la taille de l'ion alcalin du lithium au césium et à des forces de liaison plus faibles entre l'ion alcalin et les atomes d'oxygène non pontants conduisant à des distances M-O plus importantes.

Si on compare l'évolution du volume molaire des verres des séries alcNd et alcLa à celle des verres simples silicates alcalins (figure 2b), on remarque que dans les deux cas on observe une rupture de pente au niveau du potassium. L'évolution plus marquée du volume molaire en oxygène à partir du potassium peut indiquer que les ions M^+ (K^+ , Rb^+ , Cs^+) présentant une tendance moins marquée que les plus petits ions (Na^+ , Li^+) à se séparer du réseau vitreux (en déplaçant l'équilibre $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^{2+} + \text{Q}^4$ vers la gauche et en conduisant moins facilement à des phénomènes de séparation de phase au sein du système $\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}$), seraient plus dilués dans le réseau et que leur impact sur la dilatation du réseau des atomes d'oxygène serait donc plus marqué. Par ailleurs, on note également que les volumes molaires en oxygène des nos verres sont systématiquement plus faibles que ceux des verres silicates simples. Ceci provient essentiellement du fait que nos verres contiennent du bore (8,9% mol. de B_2O_3) et de l'aluminium (3,1% mol. d' Al_2O_3), deux espèces qui conduisent à

un empilement plus dense des atomes d'oxygène au sein du verre. De même, les variations de volume molaire en oxygène sont plus faibles pour nos verres ce qui peut provenir du fait que les unités AlO_4 ou BO_4 mobilisent des ions alcalins ou alcalino-terreux en compensateurs de charge et que ces sites à caractère compensateur s'expansent moins vite que les sites NBO purs.

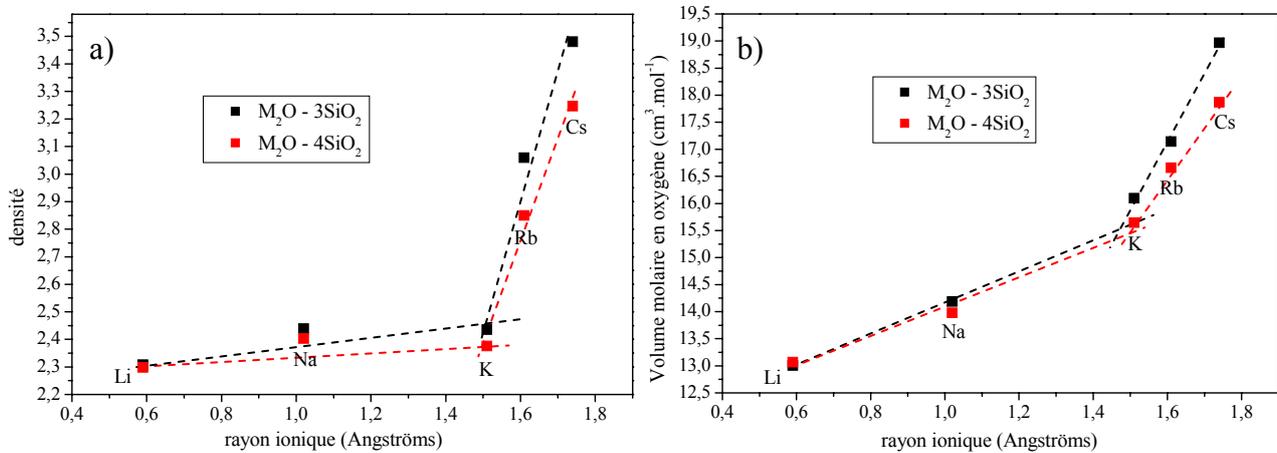


Figure 2: Densités (a) et volumes molaires en oxygène (b) issus de la littérature [4] pour des systèmes vitreux $\text{M}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ et $\text{M}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{alcalin}$) et reportés en fonction du rayon ionique de l'ion alcalin [2] (pour les coordinences les plus probables [3]).

Effet de la nature de l'ion alcalino-terreux sur la densité et le volume molaire en oxygène

Pour ce qui est des ions alcalino-terreux, bien que la densité de nos verres augmente du magnésium au baryum (figure 1a), on observe que le volume molaire en oxygène ne varie quasiment pas (figure 1b). On note juste une légère augmentation de $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ de Mg à Ba ce qui est négligeable devant la variation de $3,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ au sein des séries à ion alcalin variable. La variation de densité observée pour la série alcter est donc essentiellement due à un effet de variation de masse molaire de l'ion alcalino-terreux. La faible variation du volume molaire en oxygène pour la série alcter peut s'expliquer en partie par la plus faible concentration en oxyde alcalino-terreux ($[\text{MO}]=6,3\%$ molaire) comparée à celle en oxyde alcalin ($[\text{M}_2\text{O}]=14,4\%$ molaire) qui conduit à un rapport $[\text{M}^+]/[\text{M}^{2+}]=4,6$. Les ions alcalins sont donc 4,6 fois plus nombreux que les ions alcalino-terreux et l'impact sur l'expansion du réseau vitreux est donc d'autant plus prononcé. Cependant, on ne peut pas exclure l'hypothèse d'un rôle structural différent pour ces deux types d'ions comme il sera présenté plus bas (paragraphe II.). En effet, d'après les résultats structuraux qui seront développés dans la suite de ce manuscrit, il apparaît que les ions alcalino-terreux (dans la composition de verre étudiée ici) ont un faible effet sur la structure du réseau aluminoborosilicaté. Ils seraient surtout localisés dans des zones riches en NBO (et en particulier riches en unités Q^2 et en ions TR^{3+} et Zr^{4+}). Les ions alcalino-terreux auraient donc peu d'effet sur l'expansion du réseau vitreux.

I.3. Température de transition vitreuse

Intéressons nous à présent à l'effet de la substitution des ions alcalins et alcalino-terreux sur les caractéristiques thermiques du verre (température de transition vitreuse et température de cristallisation). Les figures 3 et 4 présentent les thermogrammes des verres des deux séries alcNd et alcterNd. Les valeurs de T_g mesurées à partir des thermogrammes sont fournies dans le tableau 1 et reportées, pour comparaison, sur la figure 5a en fonction de la taille de l'ion alcalin ou alcalino-terreux.

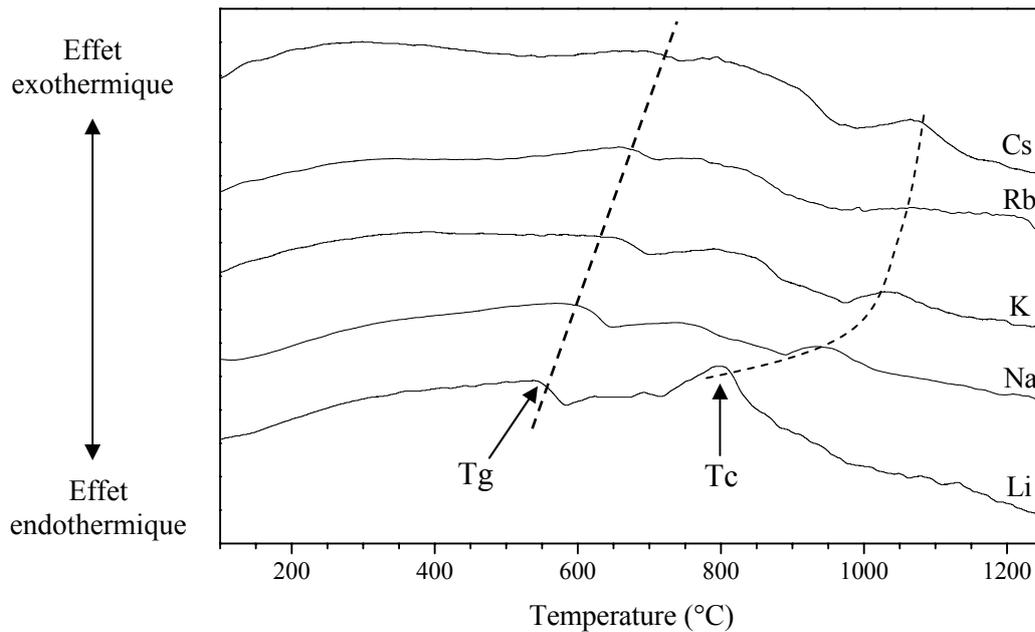


Figure 3: Evolution des thermogrammes ATD des verres de la série alcNd (granulométrie 80-125 μm , vitesse de chauffe 10°C/min).

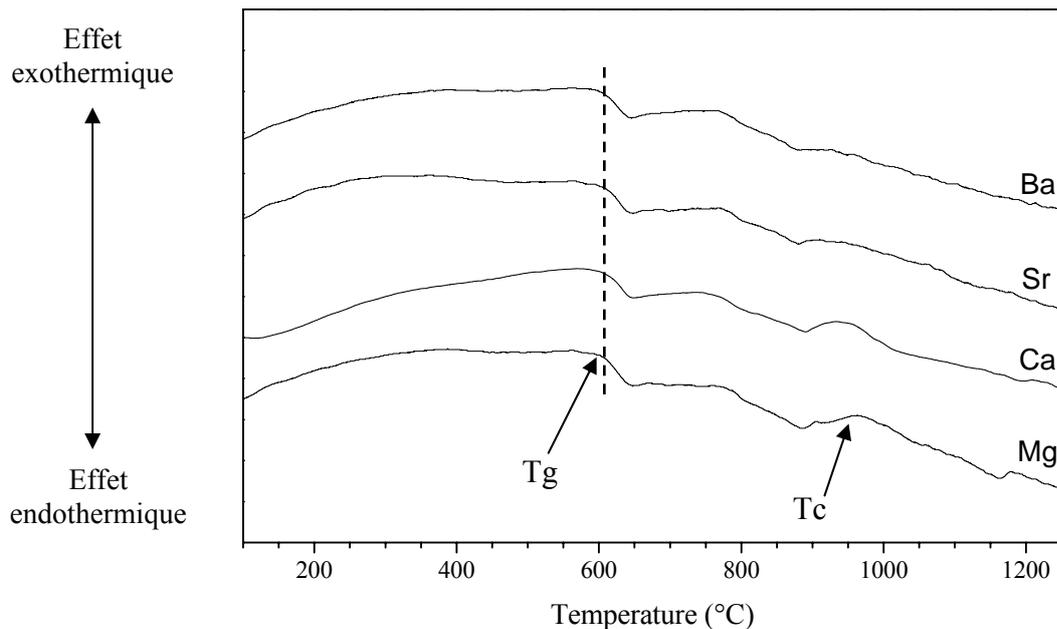


Figure 4: Evolution des thermogrammes ATD des verres de la série alcterNd (granulométrie 80-125 μm , vitesse de chauffe 10°C/min).

Evolution de la température de transition vitreuse

D'après les thermogrammes présentés figures 3 et 4, on observe un fort effet de la nature de l'ion alcalin sur la température de transition vitreuse alors que la substitution de l'ion alcalino-terreux ne semble pas la modifier significativement : du lithium au césium, une augmentation de T_g de 157°C (pour les verres au néodyme) est observée alors que du magnésium au baryum T_g reste constante, aux incertitudes de mesures près (figure 5a).

L'explication de l'évolution de T_g pour nos deux séries de verre n'est pas évidente. Un certain nombre de considérations nous amène à une évolution en sens inverse à celle observée :

- Par exemple, les coefficients de diffusion des ions alcalins [5] ne permettent pas de comprendre la tendance observée puisque la mobilité des ions alcalins augmentant avec leur rayon ionique, une diminution de T_g devrait avoir lieu du lithium au césium.

- De même, établir un raisonnement basé sur les forces de liaison M-O conduit à une variation dans le sens inverse à celui observé (du lithium au césium, la force de champ de l'ion alcalin diminue et provoque donc un affaiblissement de la force de liaison M-O qui devrait conduire à un abaissement de T_g).

- Le volume molaire en oxygène (dont l'évolution observée devrait plutôt conduire à une diminution de T_g car la compacité du réseau oxygéné diminue avec le rayon de M^+) ne permet pas non plus d'expliquer la variation de T_g (remarquons également que la figure $T_g=f(\text{rayon})$ ne présente pas la rupture de pente observée sur la figure $V_m=f(\text{rayon})$)

- Enfin, la variation de spéciation du bore ne permet pas d'expliquer la variation de T_g . La diminution de la proportion d'unités $[\text{BO}_4]^-$ de Na à Cs (voir tableau 3) indique que le degré de polymérisation du réseau aluminoborosilicaté diminue (tout du moins concernant le bore). On aurait donc pu s'attendre à une diminution de T_g de Na à Cs si c'était le bore qui contrôlait T_g (ce qui n'est donc pas le cas). En revanche cela va dans le bon sens de Li à Na (augmentation de la proportion des unités $[\text{BO}_4]^-$ ainsi que de la T_g) mais la variation de $[\text{BO}_4]^-$ est trop faible pour expliquer l'augmentation de T_g observée entre les verres LiNd et La Nd. Par ailleurs on note également que de Mg à Ca la proportion de $[\text{BO}_4]^-$ augmente (tableau 3) alors qu'elle n'est suivie d'aucune variation significative de T_g .

Une façon d'aboutir à la bonne variation de T_g consiste à envisager une variation de la distribution des ions alcalins dans la structure du réseau vitreux. En se basant sur différents résultats de la littérature (augmentation de la tendance à la séparation de phase des silicates alcalins simples, d'après les diagrammes de phases présentés chapitre 2 figure 8, et déplacement de l'équilibre $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^2 + \text{Q}^4$ vers la droite quand le rayon ionique de l'ion alcalin diminue [6]), nous proposons, qu'il doit y avoir augmentation de l'extension des zones dépolymérisées (riches en unités SiO_4 Q^2 et en alcalins) quand le rayon ionique de l'ion alcalin diminue. Ces zones affaibliraient globalement la cohésion de l'ensemble du réseau (zones de faiblesse où il y aurait des liaisons à fort caractère ionique par rapport au réseau aluminoborosilicaté à caractère plus covalent). Notons que l'évolution de T_g observée ici est en accord d'une part avec celle reportée dans la littérature

pour des verres appartenant au système simple $M_2O-4SiO_2$ [4] (figure 5b) et d'autre part avec l'évolution de la viscosité dans le liquide surfondu (Li, Na, K) en fonction du rayon ionique [7].

En ce qui concerne la série à alcalino-terreux variable, on n'observe aucune évolution significative de T_g . Pourtant, en prenant en compte les considérations développées précédemment, on aurait pu s'attendre à une évolution de T_g . Cette absence de variation de T_g lorsque la nature de l'ion alcalino-terreux change montre soit que la température de transition vitreuse est essentiellement pilotée par les ions alcalins (les ions Na^+ dans la cas des séries $alcNd$ et $alcterLa$) soit qu'il se produit une compensation des effets.

verre	T_g (°C) ± 3	
	Nd	La
Li	550	548
Na	609	600
K	654	665
Rb	674	680
Cs	707	683
Mg	601	600
Sr	605	606
Ba	602	604

Tableau 1: Valeurs des T_g des verres des séries $alcNd$, $alcLa$, $alcterNd$ et $alcterLa$ déterminées par ATD.

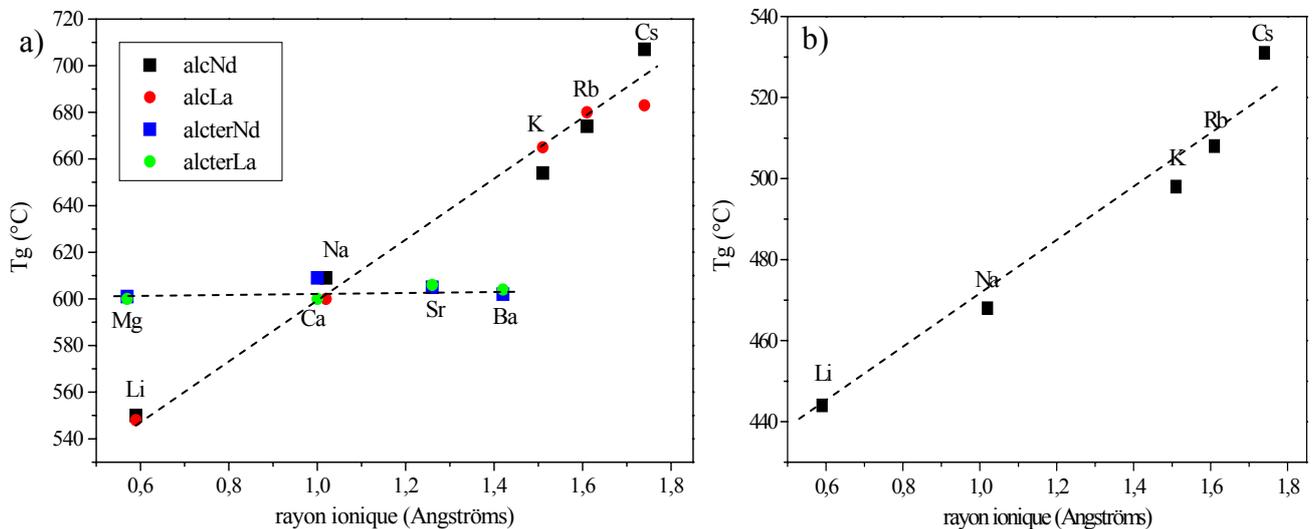


Figure 5 : (a) Evolution de la température de transition vitreuse des verres des séries $alcNd$, $alcLa$, $alcterNd$ et $alcterLa$ en fonction du rayon ionique [2] (pour les coordinences les plus probables [3]) de l'ion alcalin ou alcalino-terreux. (b) Evolution de la température de transition vitreuse des verres du système M_2O-SiO_2 [4] en fonction du rayon ionique de l'ion alcalin M (b).

Evolution de la température de cristallisation

De même que pour T_g , le changement de nature de l'ion alcalin modifie considérablement la température de cristallisation T_c , correspondant au maximum du pic de cristallisation de la phase apatite (voir chapitre 4), alors que la substitution des ions alcalino-terreux ne la modifie que très peu (figures 3 et 4). Comme nous le verrons plus loin (paragraphe IV), les ions alcalins ne sont pas incorporés dans la phase apatite contrairement aux ions alcalino-terreux. Ces ions n'interviennent donc pas sur la stabilité thermodynamique de cette phase cristalline. Par contre, ils peuvent agir sur la force motrice de cristallisation en modifiant la stabilité du verre parent (i.e. en influant sur la solubilisation de la terre rare dans la fonte). Ils contribuent de façon indirecte sur la cinétique de croissance de la phase en modifiant la viscosité du liquide surfondu à une température donnée.

Effet du remplacement du néodyme par le lanthane sur T_g et T_c

Les verres au lanthane (séries alcLa et alcterLa) et au néodyme (séries alcNd et alcterNd) présentent des valeurs de T_g semblables, mis à part les échantillons au césium pour lesquels la faible intensité de l'effet endothermique associé à T_g sur le thermogramme du verre au lanthane (non présenté ici) est certainement responsable d'une incertitude de mesure plus importante. Ce faible effet de la nature de la terre rare sur les caractéristiques thermiques du verre A avait déjà été souligné lors de l'étude des verres de la série CaNax (chapitre 4). L'effet de la nature de la terre rare sur la T_g (du lanthane au lutécium) sera présenté au chapitre 6.

Ainsi, l'étude des caractéristiques physiques et thermiques des séries de verres à alcalino-terreux variable a mis en évidence que le changement de la nature des ions alcalino-terreux au sein du verre A influe relativement peu les propriétés de ce verre (volume molaire en oxygène, température de transition vitreuse et température de cristallisation). Au contraire, la nature des ions alcalins a un impact beaucoup plus important sur les propriétés du verre, provoquant notamment une forte augmentation de T_g qui peut s'expliquer par l'existence de régions dépolymérisées à forte mobilité atomique.

II. Structure du réseau vitreux

Après avoir étudié les propriétés macroscopiques des verres des séries à alcalin et alcalino-terreux variable, intéressons nous à présent à l'impact de la substitution des ions Na^+ ou Ca^{2+} par d'autres ions alcalins ou alcalino-terreux sur les caractéristiques structurales du verre A. Pour cela, différentes techniques spectroscopiques ont été mises en oeuvre pour analyser la structure du réseau aluminoborosilicaté (RMN ^{27}Al , ^{11}B , ^{23}Na et spectroscopie Raman). L'étude de l'évolution de l'environnement des ions Nd^{3+} sera quant à elle abordée dans le paragraphe III.

II.1. Spectroscopie RMN

Rappelons qu'en ce qui concerne la spectroscopie RMN, ce sont les verres des séries homologues au lanthane (alcLa et alcterLa) qui ont été étudiés.

II.1.1. RMN ^{27}Al

Commençons cette étude du réseau vitreux par l'analyse de l'environnement de l'aluminium. Les spectres RMN MAS ^{27}Al des verres de la série alcterLa sont présentés figure 6. Peu d'évolution de l'allure des spectres apparaît entre les différents verres de cette série. De plus, le spectre RMN MQMAS du verre CaLa (=verre A) montre qu'un seul site d'aluminium de coordinence 4 existe dans ces verres (figure 8). En revanche, pour les verres de la série alcLa, une évolution importante des spectres RMN MAS est constatée (figure 7), caractérisée par un élargissement dissymétrique du spectre du côté des faibles déplacements chimiques du césium au lithium. Cet élargissement est particulièrement marqué pour le verre contenant du lithium. Cette évolution pourrait être due à l'apparition d'aluminium en coordinence plus élevée (Al(V) et Al(VI)) lorsque la taille de l'ion alcalin diminue. Cependant, le spectre ^{27}Al MQMAS du verre LiLa (figure 8) ne met pas en évidence l'existence d'autres espèces d'aluminium que celle de coordinence 4. Ce résultat n'est pas surprenant, compte tenu du fait que toutes les compositions étudiées sont fortement peralcalines (i.e. $([\text{M}_2\text{O}]+[\text{CaO}])/[\text{Al}_2\text{O}_3]=7 > 1$) et présentent toutes une quantité d'ions alcalins suffisante ($[\text{M}_2\text{O}] = 14,41 \text{ \%mol.}$) pour compenser toutes les entités $[\text{AlO}_4]^-$ ($[\text{Al}_2\text{O}_3] = 3,05 \text{ \%mol.}$).

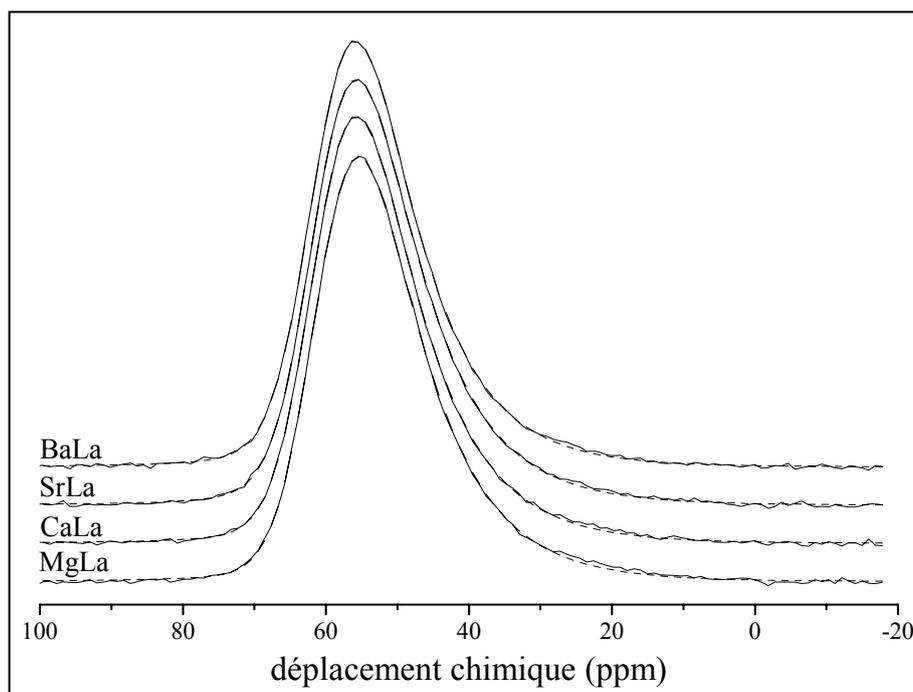


Figure 6: Spectres RMN MAS ^{27}Al expérimentaux (trait continu) et simulés (pointillés) des verres de la série alcterLa. Les spectres ont été normalisés en intensité.

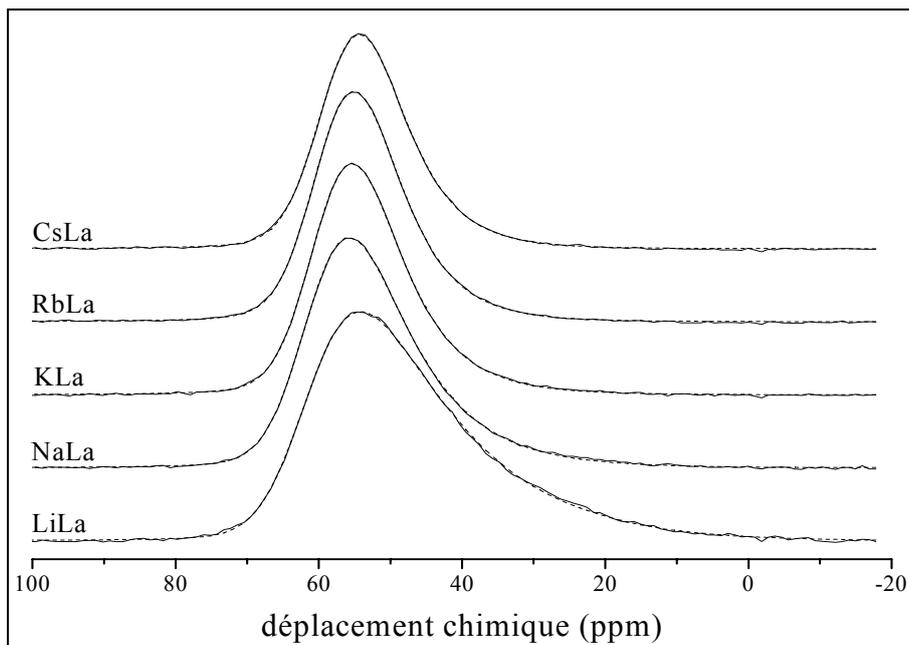


Figure 7: Spectres RMN MAS ^{27}Al expérimentaux (trait continu) et simulés (pointillés) des verres de la série alLa. Les spectres ont été normalisés en intensité.

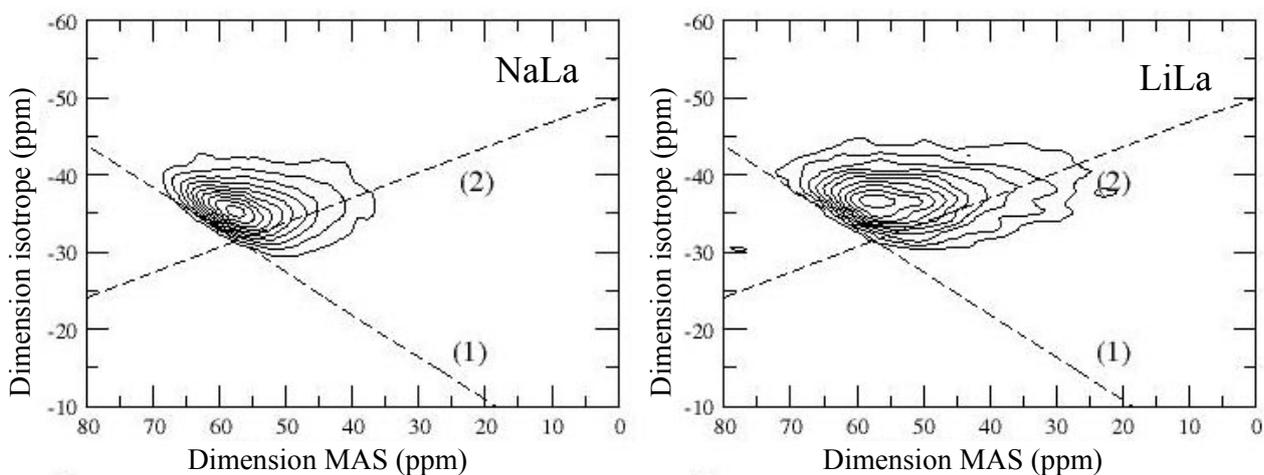


Figure 8: Spectres RMN MQMAS ^{27}Al expérimentaux des verres NaLa et LiLa. Les droites en pointillés donnent le déplacement du spectre à δ_{iso} variable et interaction quadrupolaire constante (1) et à déplacement quadrupolaire induit à δ_{iso} constant (2). Elles représentent donc les deux principales directions des élargissements induits par la distribution d'environnement.

Changement de nature de l'ion alcalino-terreux

Les résultats RMN indiquent que la substitution de l'ion alcalino-terreux au sein du verre A influe relativement peu sur la nature de l'environnement de l'aluminium. Pourtant, comme nous l'avons vu lors de l'étude des verres de la série CaNaLax (cf chapitre 4), les paramètres RMN C_Q et δ_{iso} de l'aluminium (unités $[\text{AlO}_4]^-$) sont assez sensibles à la nature de son environnement et notamment à la nature du compensateur de charge (Na^+ ou Ca^{2+}) pour ce qui concerne C_Q . Par exemple, dans cette série de verres à rapport Ca/Na variable, une nette

modification des paramètres RMN de l'aluminium intervenait entre R=0 ($\delta_{\text{iso}} = 62,1$ ppm; $C_Q = 4,5$ MHz), dans lequel tout le calcium était substitué par du sodium, et R=100 ($\delta_{\text{iso}} = 65$ ppm; $C_Q = 6,8$ MHz), dans lequel tout le sodium était substitué par du calcium. De plus, les paramètres RMN de l'aluminium ($\delta_{\text{iso}} = 63,5$ ppm; $C_Q = 6,5$ MHz) d'un verre industriel (verre E), qui contient essentiellement du calcium pour assurer la compensation de charge de l'aluminium (figure 9) confirme la sensibilité des paramètres RMN de l'aluminium à la nature de la compensation de charge. Par ailleurs, la littérature reporte des paramètres RMN ^{27}Al dans des verres d'aluminosilicates de calcium présentant des teneurs en SiO_2 comparables aux nôtres ($\delta_{\text{iso}} = 63,1$ ppm ; $C_Q = 7,6$ MHz) [8]. Il ressort donc que de façon générale les verres contenant de l'aluminium tétraédrique compensé uniquement par des ions calcium, sont caractérisés par des valeurs plus élevées de C_Q et δ_{iso} que les verres dans lesquels les entités $[\text{AlO}_4]^-$ sont compensées par des ions sodium. Ainsi, le fait que d'une part les valeurs des paramètres RMN ^{27}Al C_Q et δ_{iso} du verre A sont plus proches de ceux du verre sodique R0 de la série CaNaLax du chapitre 4 (dans lequel l'aluminium est compensé uniquement par du sodium) que de ceux de verres calciques et que d'autre part la substitution des ions alcalino-terreux n'engendre pas de variation significative de ces paramètres (tableau 2) montre que, dans le verre A (contenant à la fois du sodium et du calcium), la charge négative des tétraèdres AlO_4^- est quasiment uniquement assurée par les ions sodium, ce qui est possible puisque $[\text{Na}_2\text{O}] = 14,4$ %mol. > $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 3,1$ %mol.

Changement de nature de l'ion alcalin

Contrairement aux ions alcalino-terreux, la substitution de l'ion alcalin au sein du verre A influe fortement sur l'environnement de l'aluminium au vu des variations de l'allure des spectres (figure 7). La simulation de ces derniers montre que l'élargissement observé du césium au lithium est dû à l'augmentation de la distribution du couplage quadrupolaire C_Q et du déplacement chimique isotrope δ_{iso} (tableau 2). Les paramètres RMN ^{27}Al reportés figure 9 indique l'existence d'une certaine corrélation entre la variation de C_Q et celle de δ_{iso} pour les verres de la série alcLa. Puisqu'il vient d'être établi que pour le verre A, la compensation de charge est assurée quasi uniquement par les ions sodium, les évolutions observées pour C_Q et δ_{iso} au sein de la série alcLa peuvent être dues à l'impact du changement de la nature des ions alcalins voisins des entités $[\text{AlO}_4]^-$. Notons qu'un changement de la nature de l'ion alcalin aurait pu conduire à un enrichissement en calcium de l'environnement des entités $[\text{AlO}_4]^-$, mais dans ce cas, il se serait produit une augmentation des paramètres C_Q et δ_{iso} du sodium au césium comme cela a été observé pour les verres riches en calcium de la série à rapport Ca/Na variable. Pour les verres CsLa, RbLa, KLa et NaLa, nous concluons donc que la compensation de charge des entités $[\text{AlO}_4]^-$ est assurée par les ions alcalins pour ces verres. Pour ce qui est du lithium, il est plus difficile de conclure quant à la nature de la compensation de charge de l'aluminium car l'augmentation des paramètres C_Q et δ_{iso} pourrait provenir soit de l'accroissement de la force de champ du sodium au lithium, soit de la présence de calcium en compensation de charge des

tétraèdres AlO_4^- . Pour le verre contenant du lithium, ces deux cas de figure sont donc envisageables pour expliquer les variations observées des paramètres RMN. Pour trancher entre ces deux hypothèses, il faudrait élaborer un verre dérivé du verre LiLa dans lequel le calcium serait totalement substitué par du lithium et étudier par RMN ^{27}Al l'évolution des paramètres RMN pour voir si la disparition du calcium de la composition entraîne une variation ou non de la nature de l'environnement de l'aluminium. Cependant, en raison d'une part de la petite taille et du caractère monovalent des ions Li^+ , il paraît logique de penser (en accord avec l'évolution observée de Cs à Na) que pour le verre LiLa, les entités $[\text{AlO}_4]^-$ sont également compensées par les alcalins et non par les ions Ca^{2+} .

verres	δ_{iso} (ppm) $\pm 0,1$	gb	C_Q (MHz) $\pm 0,1$	η
MgLa	61,5	4,3	4,7	0,6
CaLa	61,8	4,4	4,7	0,6
SrLa	61,8	4,3	4,7	0,6
BaLa	61,8	4,3	4,6	0,6
LiLa	62,6	4,8	5,8	0,6
NaLa	61,8	4,4	4,7	0,6
KLa	60,2	4,1	4,0	0,6
RbLa	59,6	4,1	3,8	0,6
CsLa	58,7	4,1	3,7	0,6

Tableau 2: Paramètres RMN du noyau ^{27}Al extraits à partir de la simulation des spectres MAS des verres des séries alcterLa et alcLa: déplacement chimique isotrope δ_{iso} , distribution de déplacement chimique gb, constante de couplage quadrupolaire C_Q et paramètre d'asymétrie η .

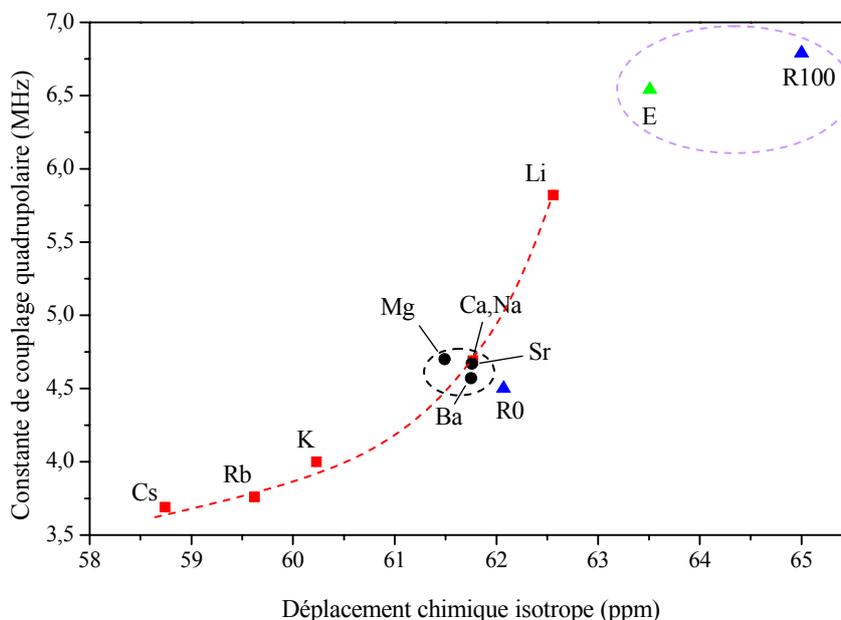


Figure 9: Evolution de la constante de couplage quadrupolaire C_Q en fonction du déplacement chimique isotrope de ^{27}Al , obtenues à partir de la simulation des spectres RMN MAS ^{27}Al des verres des séries alcLa et alcterLa (la nature de l'ion alcalin ou alcalino-terreux est indiqué sur la figure). Les paramètres RMN de l'aluminium pour les verres R0 et R100 de la série CaNaLax et du verre E sont également indiqués sur la figure.

Effet de la force de champ du cation compensateur de charge sur C_Q

Intéressons-nous maintenant à l'impact de la force de champ des cations compensateurs de charge des entités $[AlO_4]^-$ sur les paramètres quadrupolaires de l'aluminium. Signalons que Dirken et al. [9] se sont intéressés à l'effet de la compensation de charge de l'aluminium sur les paramètres quadrupolaires du noyau ^{27}Al dans des verres simples aluminosilicates contenant les alcalins Li, Na, K, Rb ou Cs. Ces auteurs ont notamment mis en évidence une corrélation à peu près linéaire entre le couplage quadrupolaire et la force de champ de l'ion alcalin (exprimée en Z/r^2 , où Z est la charge et r le rayon ionique) (figure 10). Cette évolution a pu être prédite par des calculs de gradient de champ électrique induits par les ions alcalins et en considérant un éloignement croissant de l'ion alcalin du lithium au césium (à cause de l'augmentation de la taille de l'ion) par rapport à l'aluminium localisé au sein d'un tétraèdre parfait d'oxygène (n'induisant pas de gradient de champ électrique supplémentaire). Nos résultats vont dans le sens de ces travaux bien qu'il faille tout de même signaler un écart systématique de nos valeurs de C_Q d'environ -1 MHz par rapport aux valeurs obtenues par Dirken et al.. Cet écart peut s'expliquer d'une part par le fait qu'il s'agit de paramètres extraits d'expérience RMN de nutation hors résonance et d'autre part par la différence de composition entre les verres complexes à sept oxydes étudiés ici et les verres simples aluminoborosilicate alcalins étudiés par ces auteurs qui est susceptible d'induire des distorsions supplémentaires du polyèdre de coordination de l'aluminium et provoquer ainsi une modification du gradient de champ au niveau du noyau ^{27}Al .

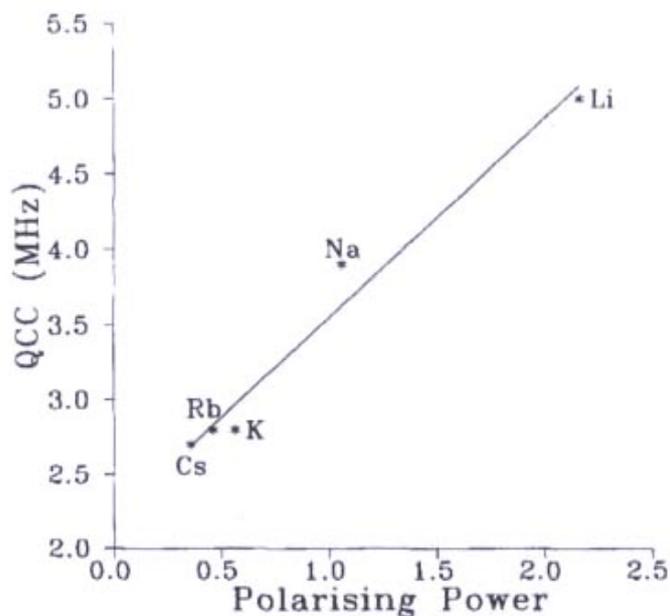


Figure 10: Corrélation linéaire entre les valeurs de constantes de couplage quadrupolaire mesurées par Dirken et al. [9] sur des verres $MAISi_{5,3}O_{12,6}$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) et la force de champ ($F=Z/r^2$; F =valence; r = rayon ionique) de l'ion alcalin M .

Effet de la force de champ du cation compensateur de charge sur δ_{iso}

Comme il a été expliqué au chapitre 4 §II.1.2.b., le déplacement chimique isotrope δ_{iso} de l'aluminium peut être corrélé à l'angle Al-O-Si d'interconnexion des tétraèdres AlO_4 et SiO_4 . Pour la série CaNaLax nous avons expliqué l'augmentation brutale de δ_{iso} à R élevé par l'arrivée d'ions Ca^{2+} au voisinage des entités $[\text{AlO}_4]^-$, provoquant ainsi une fermeture de l'angle Al-O-Si.

Pour les verres de la série aclLa, on assiste à une augmentation de δ_{iso} de Cs à Li (tableau 2). De même que pour la série CaNaLax, ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la force de champ des ions compensateurs de charge des unités $[\text{AlO}_4]^-$ dans les verres de la série alcLa (i.e. les ions alcalins) qui peut contraindre davantage le réseau aluminoborosilicaté en refermant l'angle Al-O-Si comme indiqué sur la figure 11. Notons enfin qu'au sein de la série alcterLa, l'absence de variation significative de δ_{iso} confirme le fait que les ions alcalino-terreux n'agissent pas en tant que compensateur de charge des entités $[\text{AlO}_4]^-$ pour cette composition de verre.

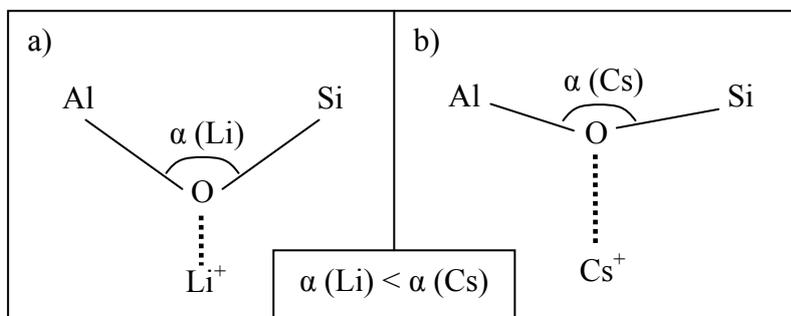


Figure 11: Représentation schématique de l'action des ions Li^+ (a) et Cs^+ (b) sur l'angle Al-O-Si d'interconnexion des tétraèdres AlO_4 et SiO_4 .

En conclusion, toutes les évolutions observées concernant le δ_{iso} et le C_Q de l'aluminium sont compatibles avec une compensation de charge des unités $[\text{AlO}_4]^-$ essentiellement assurée par les ions alcalins dans les verres des séries alcLa et alcterLa (correspondant à la composition molaire du verre R=30 de la série CaNaLax).

II.1.2. RMN ^{11}B

Nous allons maintenant poursuivre l'analyse de l'évolution du réseau vitreux par l'étude du bore. Les spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série alcterLa sont présentés figure 12 et ceux de la série alcLa sont reportés figure 13. L'ensemble des paramètres RMN issus de la simulation des spectres RMN MAS ^{11}B ainsi que les proportions relatives des différentes unités BO_4 et BO_3 sont présentés tableau 3.

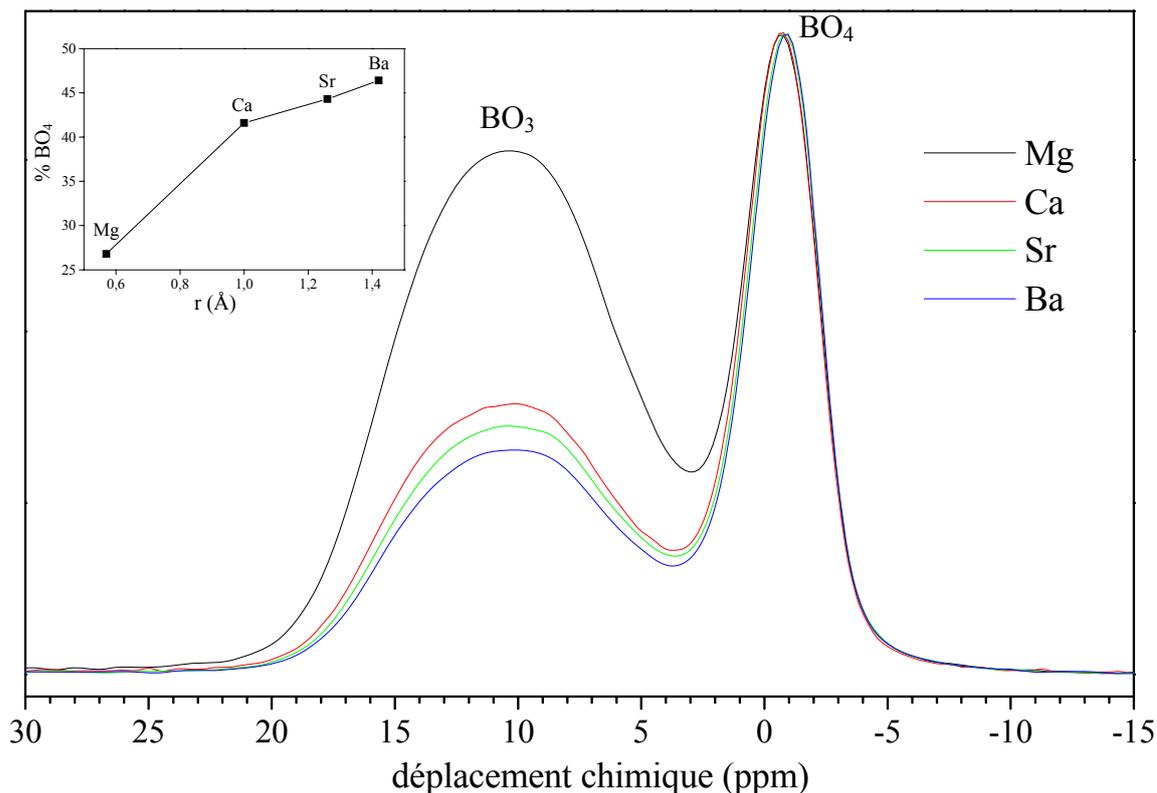


Figure 12: Spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série alcterLa et, en médaillon, évolution du pourcentage d'unités $[\text{BO}_4]^-$ en fonction du rayon ionique de l'ion alcalino-terreux.

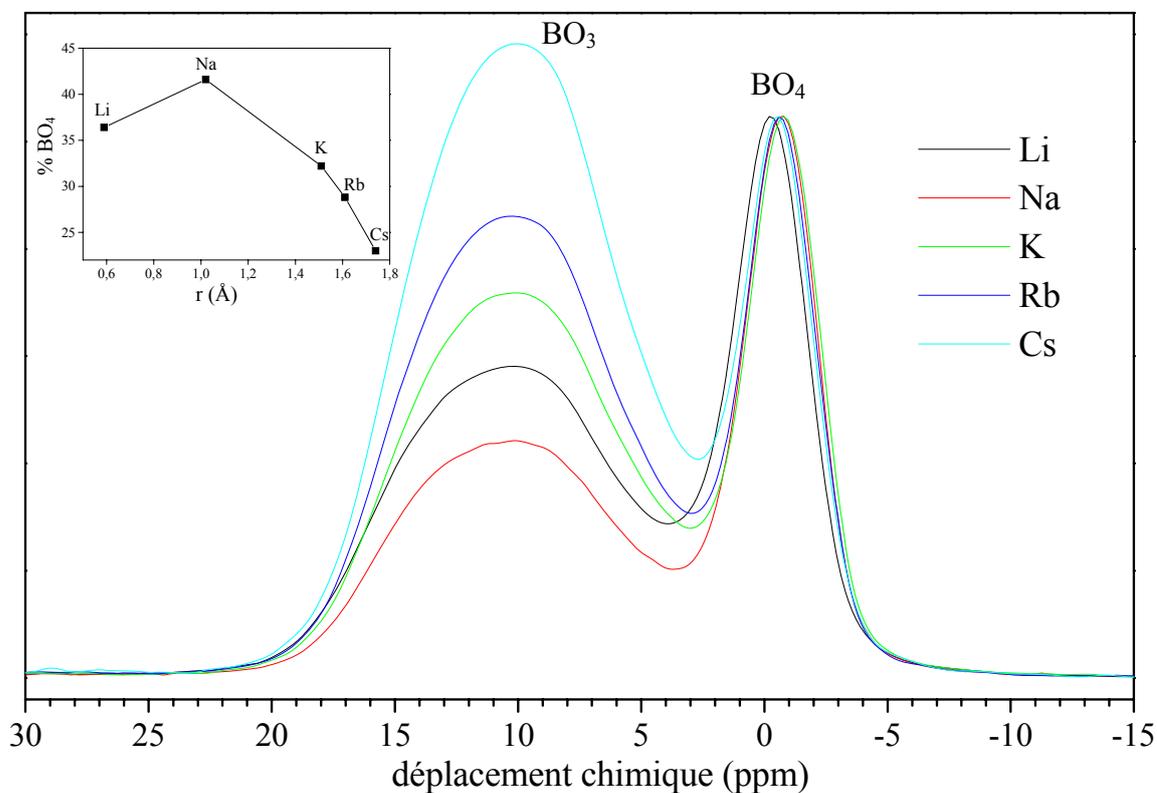


Figure 13: Spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série alcLa et, en médaillon, évolution du pourcentage d'unités $[\text{BO}_4]^-$ en fonction du rayon ionique de l'ion alcalin.

verres	BO ₄				BO ₃ (1)				BO ₃ (2)			
	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	η	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	η	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	η
MgLa	26,8	-0,56	0,35	0,6	56,1	17,9	2,6	0,43	17,0	14,0	2,8	0,43
CaLa	41,6	-0,53	0,35	0,6	38,6	17,8	2,5	0,34	19,8	14,0	2,8	0,45
SrLa	44,3	-0,62	0,35	0,6	35,9	17,8	2,5	0,36	19,8	14,0	2,8	0,38
BaLa	46,4	-0,66	0,35	0,6	33,3	17,7	2,5	0,33	20,3	14,0	2,8	0,39
LiLa	36,4	-0,12	0,35	0,6	46,6	18,2	2,6	0,41	17,0	14,0	2,8	0,47
NaLa	41,6	-0,53	0,35	0,6	38,6	17,8	2,5	0,34	19,8	14,0	2,8	0,45
KLa	32,2	-0,67	0,35	0,6	53,3	17,6	2,6	0,42	14,6	14,0	2,8	0,31
RbLa	28,8	-0,50	0,35	0,6	62,2	17,4	2,6	0,43	8,9	14,0	2,8	0,36
CsLa	23,0	-0,43	0,35	0,6	69,1	17,2	2,6	0,47	7,9	14,0	2,8	0,41

Tableau 3: Pourcentages des différentes espèces du bore et paramètres RMN extraits par le fit des spectres MAS. Il est rappelé que nous avons utilisé ici pour ces simulations deux composantes BO₃ pour permettre d'obtenir une bonne mesure de la proportion des unités BO₃ et BO₄. Ceci dit, comme il a été précisé au chapitre 4 §II.1.3.a, dans l'état actuel de nos travaux de recherche, nous ne sommes pas en mesure d'identifier avec certitude la nature de ces deux contributions BO₃(1) et BO₃(2).

L'étude de la série CaNaLax (chapitre 4) avait montré que contrairement à l'aluminium, le bore en coordinence 4 pouvait être compensé à la fois par les ions Na⁺ et les ions Ca²⁺ mais que globalement une préférence des unités [BO₄]⁻ pour les ions Na⁺ se dégageait puisque la substitution progressive du sodium par le calcium dans la composition des verres provoquait une chute de la proportion de bore tétraédrique (chapitre 4 §II.1.3.b). Pour ce qui est des verres de la série alcterLa, on observe que la substitution totale du calcium par le strontium ou le baryum entraîne une faible hausse de la proportion de tétraèdres [BO₄]⁻. Par contre le remplacement du calcium par le magnésium provoque une chute importante de la concentration en bore tétraédrique (tableau 3). Ces observations vont globalement dans le sens d'une diminution de la proportion des unités [BO₄]⁻ avec l'augmentation de la force de champ de l'ion alcalino-terreux et sont en accord avec les résultats RMN de Yamashita et al. [10] concernant des verres du système M'O(M₂O)-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃. En effet, ces derniers ont établi, par des mesures RMN ¹¹B et ²⁹Si des proportions des différentes unités Si(Q³), Si(Q⁴), B(Q³) et B(Q⁴), une classification des constantes d'équilibre associées à l'équilibre Si(Q³) + B(Q³) ↔ Si(Q⁴) + B(Q⁴) selon la nature de l'alcalin (M=Na ou K) ou de l'alcalino-terreux (M'=Mg, Ca, Sr, Ba) (tableau 4).

Species	K_{app} values
MgO	0.04 ± 0.04
CaO	0.3 ± 0.1
SrO	1.1 ± 0.3
BaO	4.0 ± 0.4
Na ₂ O	8 ± 3
K ₂ O	18 ± 5

Tableau 4: Constantes apparentes d'équilibre de la réaction $Si(Q^3) + B(Q^3) = Si(Q^4) + B(Q^4)$ au sein des verres $0,139MO(M'_2O)-0,673SiO_2-(0,188-x)Al_2O_3-xB_2O_3$ ($M'=Mg, Ca, Sr, Ba$; $M=Na, K$) [10].

En ce qui concerne les verres de la série alcLa, l'effet inverse est observé : du sodium au césium, alors que la force de champ de l'ion alcalin décroît, on assiste à une diminution de la proportion des unités $[BO_4]^-$ au sein du verre (figure 13, tableau 3). L'amplitude totale de cette variation est de 18,6%, ce qui est bien plus faible que l'effet engendré par la substitution du sodium par le calcium (variation relative de 33,9% des unités $[BO_4]^-$). Du sodium au césium, l'évolution contredit donc cette fois-ci les résultats de Yamashita et al. concernant les ions Na^+ et K^+ (tableau 4) mais va dans le sens des courbes établies par Zhong et Bray [11,12] pour des verres de borates alcalins simples selon lesquelles, plus l'alcalin est gros, moins d'unités $[BO_4]^-$ se forment (cf chapitre 2 §I.3.2.).

Le comportement du verre au lithium se différencie du reste de la série puisque ce verre renferme une proportion d'unités $[BO_4]^-$ également moins importante que le verre NaLa (figure 13). Etant donné que pour ce verre, un refroidissement lent de la fonte (voir paragraphe IV.1.) conduit à une séparation de phase verre-verre, on peut penser que le verre trempé est également démixé. Précisons à ce sujet qu'il n'a pas été vérifié par microscopie MET que cet échantillon, qui apparaît parfaitement transparent et homogène à l'échelle macroscopique, ne présente pas de séparation de phase. Si tel n'était pas le cas, la formation d'une phase riche en silice provoquerait l'appauvrissement de la seconde phase vitreuse en silicium ce qui pourrait expliquer cette soudaine diminution de la proportion d'unités $[BO_4]^-$ (d'après le modèle de Bray présenté au chapitre 2 §I.4., une diminution du rapport $K=[SiO_2]/[B_2O_3]$ entraîne une chute de la proportion des unités $[BO_4]^-$).

II.1.3. RMN ^{23}Na

Au chapitre 4 §II.1.4., nous avons utilisé la RMN ^{23}Na pour suivre l'évolution de la distribution des ions Na^+ au sein verres de la série CaNaLax en fonction du taux de calcium. Nous allons à présent utiliser cette technique afin d'étudier l'impact d'un changement de nature des ions alcalino-terreux sur la distribution des ions Na^+ au sein des verres de la série alcterLa. Les spectres MAS des verres de la série alcterLa sont présentés figure 14 ainsi que les spectres simulés correspondants. Les valeurs des paramètres RMN MAS sont reportées dans le tableau 5.

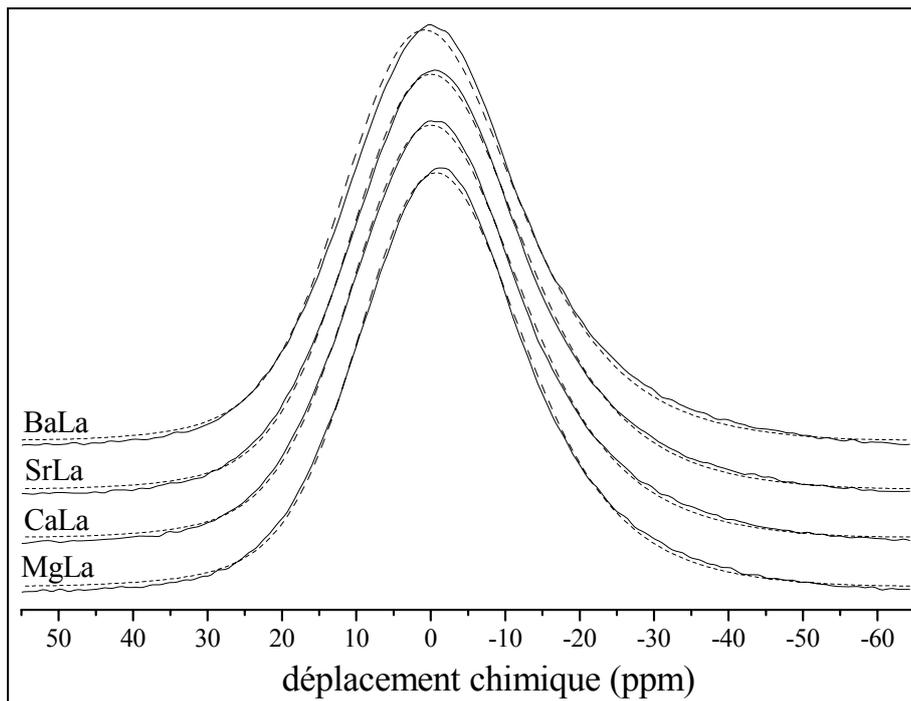


Figure 14: Spectres RMN MAS ^{23}Na normalisés en intensité des verres de la série alcterLa. Les traits continus correspondent aux spectres expérimentaux et les pointillés aux spectres simulés.

échantillons	δ_{iso} (ppm)	gb	C_Q (MHz)	η	$d(\text{Na-O})$ (Å)
	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$		$\pm 0,01$
MgLa	-8,7	7,7	2,3	0,6	2,69
CaLa	-7,6	7,9	2,3	0,6	2,68
SrLa	-7,4	8,0	2,4	0,6	2,68
BaLa	-7,0	7,9	2,4	0,6	2,67

Tableau 5: Paramètres RMN du noyau ^{23}Na extraits par simulation des spectres MAS des verres de la série alcterLa. La distance Na-O moyenne obtenue à partir de δ_{iso} (voir texte) est également présentée. Les incertitudes ont été estimées d'après la dispersion des valeurs obtenues à partir de simulations réalisées sur des spectres du même échantillon CaNaLa30 enregistrés à différents instants dans les mêmes conditions.

Globalement, nous constatons que la simulation des spectres est correcte mis à part pour l'échantillon au baryum (figure 14) pour lequel la qualité de la simulation est moins bonne, comparée aux autres verres de la série.

L'examen du tableau 5 nous montre que la substitution des ions alcalino-terreux au sein du verre A entraîne seulement de légères modifications du déplacement chimique isotrope δ_{iso} et de la constante de couplage quadrupolaire C_Q . En ce qui concerne le déplacement chimique isotrope du sodium, la légère augmentation de δ_{iso} observée le long de la série, du verre MgLa au

verre BaLa, est à corrélérer à une diminution de la distance moyenne Na-O [13,14]. Ainsi, d'après la relation $d_{\text{Na-O}} = -0,0119 \cdot \delta_{\text{iso}} + 2,5912$ proposée par Angeli [15], il apparaît que la distance moyenne Na-O, reportée dans le tableau 5, varierait de 2,69 Å pour le verre MgLa à 2,67 Å pour le verre BaLa.

Afin d'expliquer cette variation, revenons à des considérations de valence et de force de liaisons déjà abordées dans le chapitre 4 §II.1.4.a. La diminution de la force de champ du cation alcalino-terreux, du magnésium au baryum, fait qu'au voisinage des atomes d'oxygène non pontants, la force de la liaison M-O (M=alcalino-terreux) est plus faible ce qui provoque en retour une augmentation de la force de la liaison Na-O et par conséquent une diminution de la distance Na-O (figure 15). Nous avons vu au chapitre 4 que la variation du rapport Na(compensateur de charge)/Na(modificateur de réseau) pouvait également influencer sur la distance moyenne Na-O au sein du verre. Puisque nous avons vu que dans les verres de la série alcterLa l'aluminium est préférentiellement compensé par le sodium quelque soit la nature de l'ion alcalino-terreux (paragraphe II.1.1.) et étant donné que la concentration en unités $[\text{BO}_4]$ augmente continûment du magnésium au baryum (paragraphe II.1.2.), on aurait dû s'attendre à une augmentation de la proportion de sodium en position de compensateur de charge, ceci entraînant une augmentation de distance Na-O. Comme ce n'est pas ce que l'on observe, c'est donc que l'effet précédemment décrit au niveau des atomes d'oxygène non pontants est l'effet prédominant.

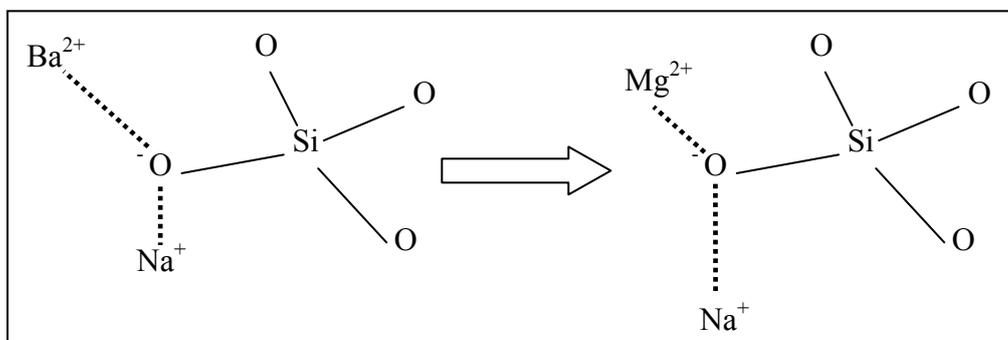


Figure 15: Représentation schématique de l'action des ions M'^{2+} (M' =alcalino-terreux) sur la distance Na-O de la fraction des ions Na^+ qui compensent les NBO.

Nous avons reporté sur un même graphique l'ensemble des points représentatifs (C_Q ; δ_{iso}) issus de la simulation des spectres RMN ^{23}Na des verres des séries CaNaLax et alcterLa (figure 16). Comme il avait déjà été souligné au chapitre 4 §II.1.4.b., nous observons également ici une corrélation entre C_Q et δ_{iso} puisque tous les points semblent s'aligner sur une même droite.

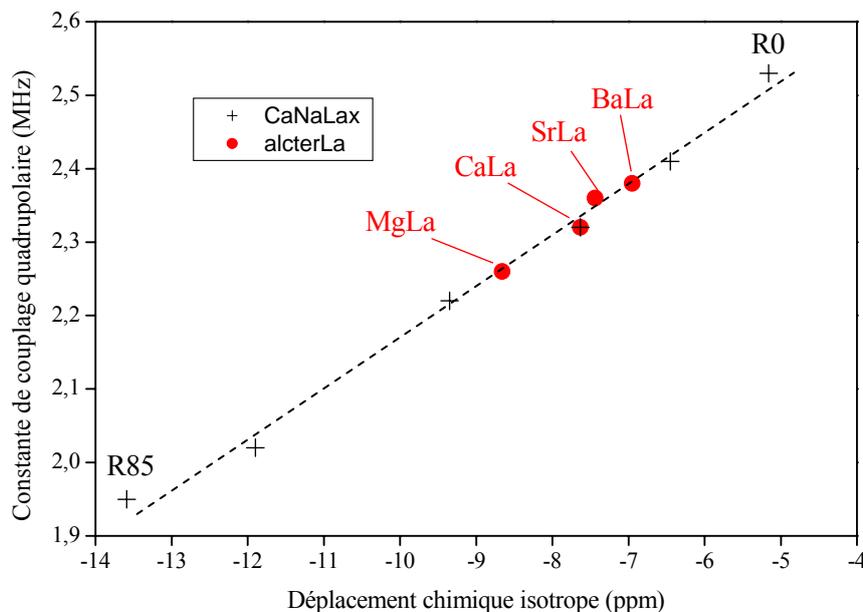


Figure 16: Constantes de couplage quadrupolaire représentées en fonction du déplacement chimique isotrope pour les verres des séries CaNaLax et alcterLa. Les valeurs ont été extraites à partir de la simulation des spectres RMN MAS ^{23}Na . Les incertitudes sont estimées à $\pm 0,2$ ppm pour δ_{iso} et $\pm 0,1$ MHz pour C_Q . La droite en pointillé constitue un guide pour les yeux.

II.2. Spectroscopie Raman

L'étude RMN précédente a permis d'analyser les effets de la substitution des ions alcalins ou alcalino-terreux sur chacun des éléments Al, B et Na présents dans les verres des séries alcterLa et alcLa. Intéressons-nous à présent aux évolutions intervenant au sein du réseau silicaté, sondé par spectroscopie Raman. Les spectres des verres des séries alcterNd et alcNd sont présentés respectivement figures 17 et 18.

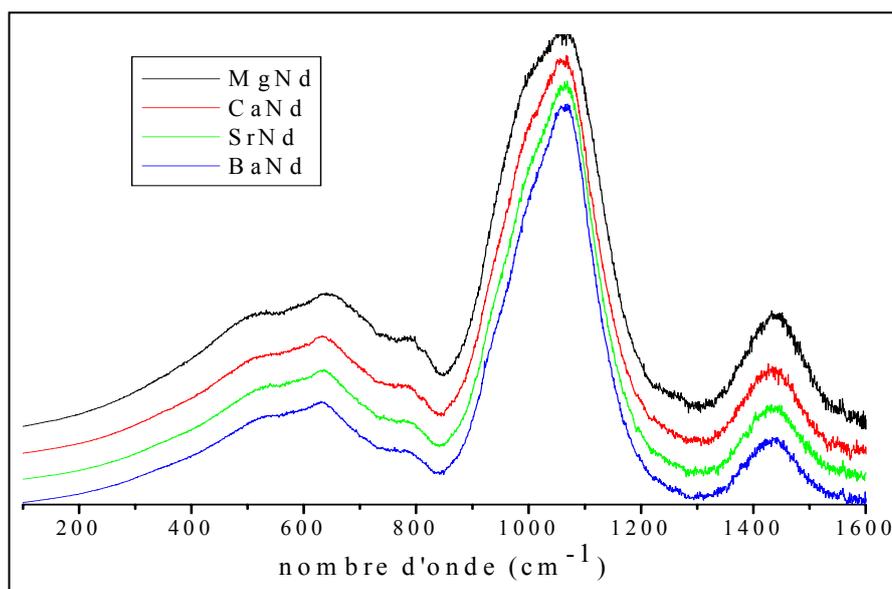


Figure 17: Spectres Raman des verres de la série alcterNd après correction du facteur de Long et de la ligne de base ($\lambda=488$ nm).

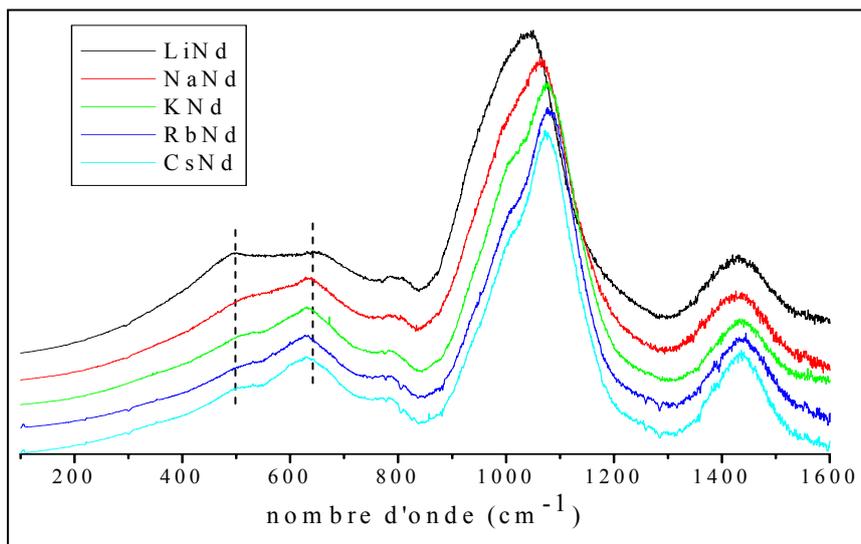


Figure 18: Spectres Raman des verres de la série alcNd après correction du facteur de Long et de la ligne de base ($\lambda=488$ nm).

Concernant la région des basses énergies (400 à 850 cm^{-1}), on observe peu d'effet pour la série alcterNd, excepté pour le verre MgNd dont les bandes Raman dans cette région du spectre semblent plus larges que pour les autres verres. En ce qui concerne les verres de la série alcNd, on observe que le verre LiNd se distingue des autres verres par une bande vers 500 cm^{-1} (vibrations des liaisons pontantes Si-O-Si) plus intense. Pour la région des hautes énergies (de 1300 à 1500 cm^{-1}), on note que le changement de nature de l'ion alcalin n'entraîne pas de variation au niveau de la bande large vers 1450 cm^{-1} alors que le changement de nature de l'ion alcalino-terreux provoque une augmentation progressive de l'intensité de cette bande du baryum au magnésium. Nous allons maintenant étudier la région (850 à 1300 cm^{-1}) dans laquelle se trouve le massif associé aux vibrations d'élongations des liaisons Si-O des tétraèdres TO_4 ($T=\text{Si,Al}$) [16] et pour lesquels des agrandissements sont présentés figures 19 et 20.

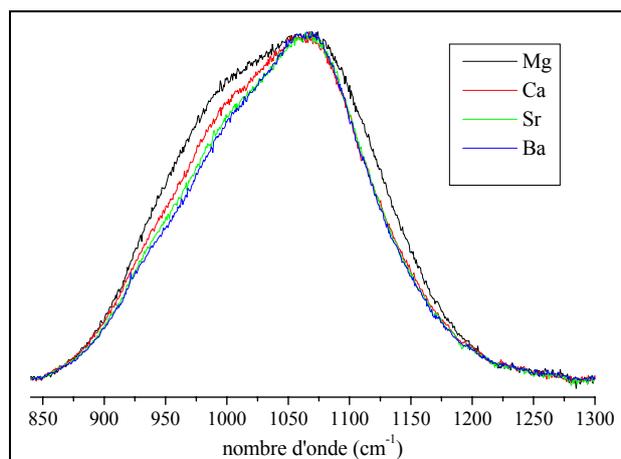


Figure 19: Spectres Raman des verres de la série alcterNd dans la zone des hautes fréquences (800 - 1300cm^{-1}) après correction du facteur de Long et de la ligne de base.

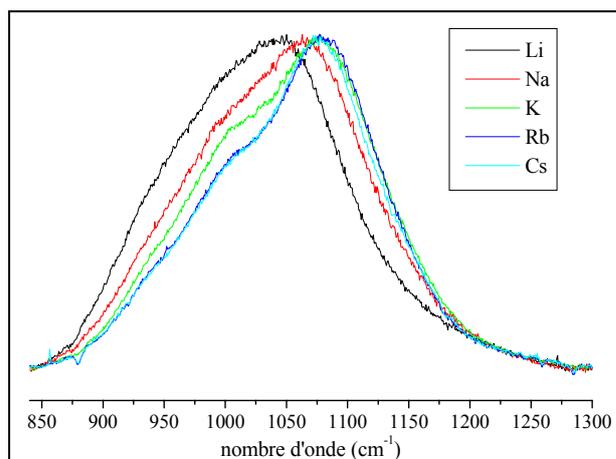


Figure 20: Spectres Raman des verres de la série alcNd dans la zone des hautes fréquences (800 - 1300cm^{-1}) après correction du facteur de Long et de la ligne de base.

Dans le cas de la série alcterNd, la figure 19 montre que le poids des contributions de faibles énergies augmente à mesure que la force de champ de l'ion alcalino-terreux devient plus importante. Cet effet, relativement faible comparé à celui observé pour la série alcNd (figure 20), peut être interprété en terme de dépolymérisation croissante du réseau vitreux de l'échantillon BaNd à MgNd. Cependant, la concentration totale en ions modificateurs reste constante au sein du verre quelle que soit la nature de l'ion alcalino-terreux introduit. Par conséquent, le degré de polymérisation du verre ne peut varier et on s'attend plutôt à observer des variations de répartition des entités $\text{SiO}_4\text{-Q}^n$ au sein du verre. L'augmentation de la force de champ des ions alcalino-terreux de Ba^{2+} à Mg^{2+} déplace donc l'équilibre $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^{2+} \text{Q}^4$ vers la droite en promouvant la formation d'unités Q^2 et Q^4 , ces dernières étant peu visibles de façon générale sur les spectres Raman (voir spectre Raman de la silice vitreuse présenté au chapitre 4 §III.2.). Le changement de spéciation du bore contribue également à la dépolymérisation du réseau vitreux. En effet, du baryum au magnésium, on observe la transformation de 19,6% relatif des unités $[\text{BO}_4]^-$ en unités BO_3 , ce qui conduit à un transfert de 1,75% molaire de Na_2O et $\text{M}'\text{O}$ des unités BO_4 vers le réseau silicaté.

L'évolution des spectres Raman (zone $850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) des verres de la série alcNd (figure 20) montre que la substitution des ions alcalins conduit à un effet similaire à celui observé pour la série alcterNd. Cet effet peut également être interprété en terme de déplacement de l'équilibre $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^{2+} \text{Q}^4$ (déplacement vers la droite lorsque la force de champ de l'ion alcalin augmente). Notons que sur des silicates simples de composition $15\text{M}_2\text{O}\text{-}85\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$), Yano et al. [17] ont montré par spectroscopie Raman que la substitution de Na par Li provoque au sein de ces verres le déplacement de l'équilibre précédent vers la droite, ce qui se traduit par la diminution de la proportion d'unités $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$ au profit des unités $\text{SiO}_4 \text{Q}^2$ et Q^4 .

Cependant, l'impact de la substitution des ions alcalins sur l'allure des spectres est beaucoup plus important que celui provoqué par la substitution des ions alcalino-terreux. Ceci est vraisemblablement dû à la concentration plus importante en ions alcalins par rapport à la concentration en ions alcalino-terreux au sein du verre (comparer figures 19 et 20). Cet effet, particulièrement marqué pour le lithium permet de comprendre la tendance de ce verre à la séparation de phase verre-verre (voir paragraphe IV.) avec la formation d'une phase riche en silice.

Notons également que du césium au sodium, la proportion d'unités $[\text{BO}_4]^-$ augmente dans le verre (figure 13). Dans ce cas, le changement de spéciation du bore entraîne cette fois-ci, de Cs à Na, un transfert de 1,66% molaire de M_2O et CaO du réseau silicaté autour des NBO vers les unités $[\text{BO}_4]^-$, ce qui contribue à augmenter le degré de polymérisation du réseau vitreux. Cet effet, qui devrait induire un déplacement du massif vers les hautes énergies, semble largement compensé par l'accroissement de la force de champ sur l'équilibre décrit ci-dessus.

II.3. Conclusion

Le changement de nature des ions alcalins (séries alcNd et alcLa) et des ions alcalino-terreux (séries alcterNd ou alcterLa) a permis de mieux comprendre à la fois la structure du réseau aluminoborosilicaté ainsi que son évolution en fonction de la force de champ des ions modificateurs incorporés. De toutes ces études sur les réseaux vitreux, il ressort que :

- l'aluminium demeure toujours en coordinence 4 quelque soit la nature de l'ion alcalin ou alcalino-terreux introduit dans la composition du verre (contrairement au bore), ce qui se comprend facilement du fait que tous ces verres sont peralcalins ($([M_2O] + [M'O]) > [Al_2O_3]$). Par ailleurs, nous avons montré que dans les verres étudiés ici (présentant un rapport $R = [CaO] / ([CaO] + [Na_2O]) = 30$) les entités $[AlO_4]^-$ sont quasiment essentiellement compensées par les ions alcalins. Nous avons également mis en évidence la fermeture de l'angle Al-O-Si d'interconnexion des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 sous l'effet de l'augmentation de la force de champ des ions alcalins compensateurs de charge des unités $[AlO_4]^-$.

- l'augmentation de la force de champ des ions alcalins et alcalino-terreux conduit dans l'ensemble à un déplacement de l'équilibre $2Q^3 \leftrightarrow Q^2 + Q^4$ dans le liquide surfondu vers la droite. L'effet des ions alcalins sur la spéciation du silicium semble en outre beaucoup plus important que celui des ions alcalino-terreux. Cet déplacement d'équilibre favorise la formation au sein du verre de zones très dépolymérisées (riches en unités Q^2 , en ions M^+ , M^{2+} et contenant aussi les ions Nd^{3+}) ainsi que de zones très polymérisées (riches en unités Q^4). Ces résultats sont à mettre en parallèle avec la forte tendance des ions à force de champ élevée à conduire à la séparation de phase. Ainsi, nous verrons au paragraphe IV., dédié à l'étude du comportement en cristallisation, que pour le verre au lithium, un refroidissement lent de la fonte conduit à une démixion.

- le bore est très sensible à la nature du compensateur de charge présent au sein du verre. Excepté pour le verre contenant du magnésium, la variation de la force de champ des ions alcalino-terreux a relativement peu d'effet sur la variation de spéciation du bore alors que l'effet des ions alcalins est beaucoup plus marqué ce qui est en accord avec la compensation de charge préférentielle des unités $[BO_4]^-$ par les ions alcalins établie au chapitre 4.

- la variation de l'environnement des ions sodium au sein des verres de la série à ions alcalino-terreux variables (augmentation de la distance Na-O de Ba à Mg) est essentiellement dû à la variation de la force de champ des ions alcalino-terreux accompagnant les ions sodium au voisinage des atomes d'oxygène non pontants.

III. Environnement de la terre rare

Regardons à présent quelles sont les conséquences de la substitution des ions alcalins ou alcalino-terreux sur l'évolution de l'environnement local de la terre rare. En effet, nous savons depuis le chapitre 4 que la terre rare est entourée d'un grand nombre d'ions alcalins et alcalino-terreux pour assurer sa compensation de charge. Nous voulons maintenant étudier l'impact de la nature de ces ions sur son environnement. Pour cela, deux techniques spectroscopiques ont été utilisées : la spectroscopie d'absorption optique de l'ion Nd^{3+} et l'EXAFS aux seuils L_{III} et K du néodyme.

III.1. Spectroscopie d'absorption optique

III.1.1. Etude de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$

Pour tous les verres des deux séries alcterNd et alcNd, la bande d'absorption associée à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, localisée vers 23220 cm^{-1} (figure 21), peut être simulée à l'aide d'une seule gaussienne caractérisée par une largeur à mi hauteur de $110 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, comparable à la valeur obtenue pour les verres de la série CaNaNd_x (chapitre 4 §III.1.1.). La position en énergie de cette bande est reportée dans la figure 22 en fonction du rayon ionique de l'ion alcalin ou alcalino-terreux introduit dans la composition du verre.

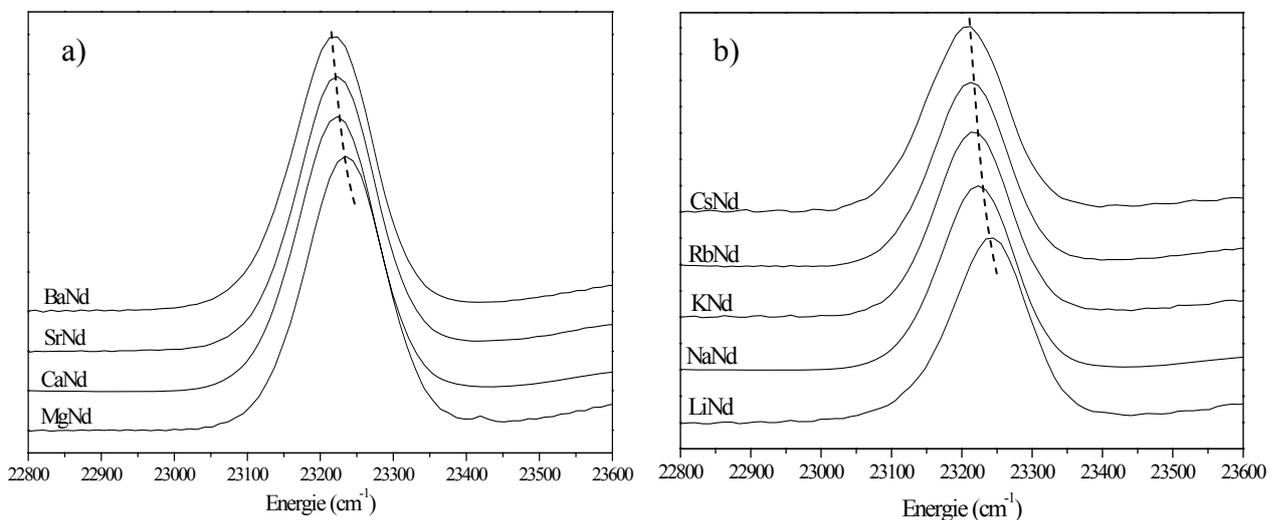


Figure 21: Spectres d'absorption optique des verres de la série alcterNd (a) et alcNd (b), enregistrés à $T=10\text{K}$, correspondant à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$.

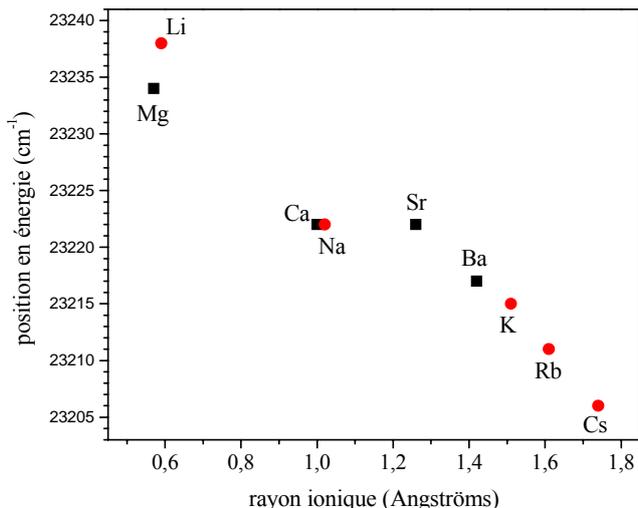


Figure 22: Position en énergie de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ en fonction du rayon ionique de l'ion alcalin ou alcalino-terreux [2] (pour les coordinences des ions les plus probables dans les verres [3]).

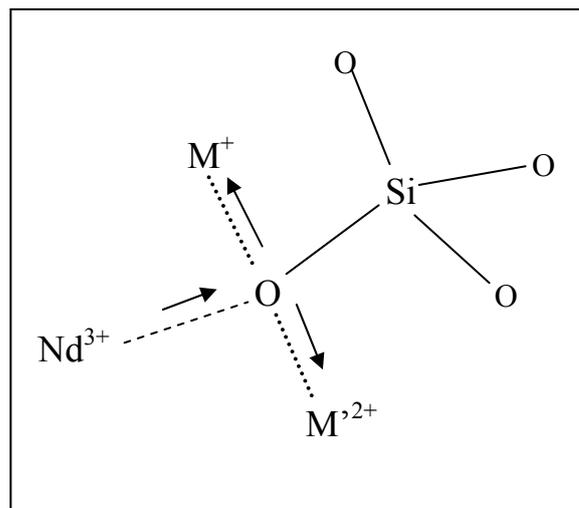


Figure 23: Représentation schématique de l'évolution de l'environnement local du néodyme, en fonction de la variation de la force de champ F de l'ion alcalin M^+ ou alcalino-terreux M^{2+} introduit (les flèches représentent le déplacement du nuage électronique de l'oxygène lorsque F augmente).

La figure 22 montre que le changement de la nature des ions alcalins ou alcalino-terreux provoque un déplacement significatif de la bande ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. Ceci tend à montrer que **les deux types d'ions sont présents dans l'environnement du néodyme** comme cela avait déjà été proposé au chapitre 4 pour les ions Na^+ et Ca^{2+} lors de l'étude de la série $CaNaNd_x$.

De même, la localisation en énergie de cette bande ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ [18,19] montre que le néodyme conserve dans tous ces verres un environnement de type silicate. La position centrale en énergie de la bande augmente de 23206 cm^{-1} pour le verre $CsNd$ à 23238 cm^{-1} pour le verre $LiNd$ et de 23217 cm^{-1} pour le verre $BaNd$ à 23234 cm^{-1} pour le verre $MgNd$ (figure 22). On observe que ce déplacement est globalement linéaire avec la taille du cation alcalin ou alcalino-terreux. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4 §III.1.1., ce déplacement est dû à l'effet néphélauxétique, c'est à dire à une délocalisation plus ou moins prononcée des électrons de la couche 4f de l'ion Nd^{3+} vers les ligands oxygène (cf chapitre 3). Des travaux réalisés par Gatterer et al. [19] ont montré qu'au sein de verres de borates de sodium dans lesquels les ions Nd^{3+} peuvent être entourés d'atomes d'oxygène pontants (verres de borates à faible taux de sodium) ou d'atomes d'oxygène non pontants (verres de borates à teneur élevée en sodium), la bande ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ peut se déplacer d'environ 150 cm^{-1} . Ainsi, on s'attend à ce qu'une variation du nombre d'atomes d'oxygène non pontants au sein de la sphère de coordination du néodyme entraîne une variation importante de la position en énergie de cette bande d'absorption. Dans notre cas, la variation de la position en énergie est assez limitée (déplacement maximal de 32 cm^{-1}) et nous en concluons donc qu'il n'y a pas de variation significative de la proportion d'atomes

d'oxygène non pontants au sein de la sphère de coordination du néodyme. Afin de rendre compte de l'évolution observée figure 22, nous proposons que les cations à force de champ élevée polarisent davantage les oxygène non pontants et que l'augmentation consécutive de la force de la liaison M-O (M=alcalin ou alcalino-terreux) entraîne une diminution du degré de covalence de la liaison Nd-O [20] comme représenté sur la figure 23. Les électrons 4f de l'ion Nd^{3+} sont alors moins délocalisés vers les atomes d'oxygène et les interactions électroniques répulsives électron-électron s'intensifient au sein de la couche 4f, écartant ainsi les termes spectroscopique $^4I_{9/2}$ et $^2P_{1/2}$ de l'ion Nd^{3+} (déplacement de la bande d'absorption vers les hautes énergies). Cette évolution est cohérente avec celle observée lors de la substitution des ions sodium par les ions calcium (chapitre4 §III.1.1.).

III.1.2. Etude de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$

La substitution des ions alcalins ou alcalino-terreux au sein du verre A entraîne une variation de l'allure de la bande d'absorption (figure 24) associée à la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$ (chapitre 3). L'effet le plus significatif est à nouveau dû à la substitution des ions alcalins (figure 24b). Des épaulements apparaissent sur les flancs de plus basse énergie des deux bandes principales avec la diminution de la force de champ de l'ion modificateur introduit dans la composition du verre. Une disparition progressive de ces épaulements avait également été signalée avec la substitution du calcium par le sodium lors de l'étude de la série CaNaNdx au chapitre 4 §III.1.2. Cette évolution traduit une variation de la position relative des niveaux Stark de l'ion Nd^{3+} , attribuable à de légères modifications de la symétrie et/ou de l'intensité du champ cristallin autour des ions Nd^{3+} [21]. Ces changements sont vraisemblablement induits par la diminution de la force de champ moyenne des ions modificateurs présents dans l'environnement du néodyme.

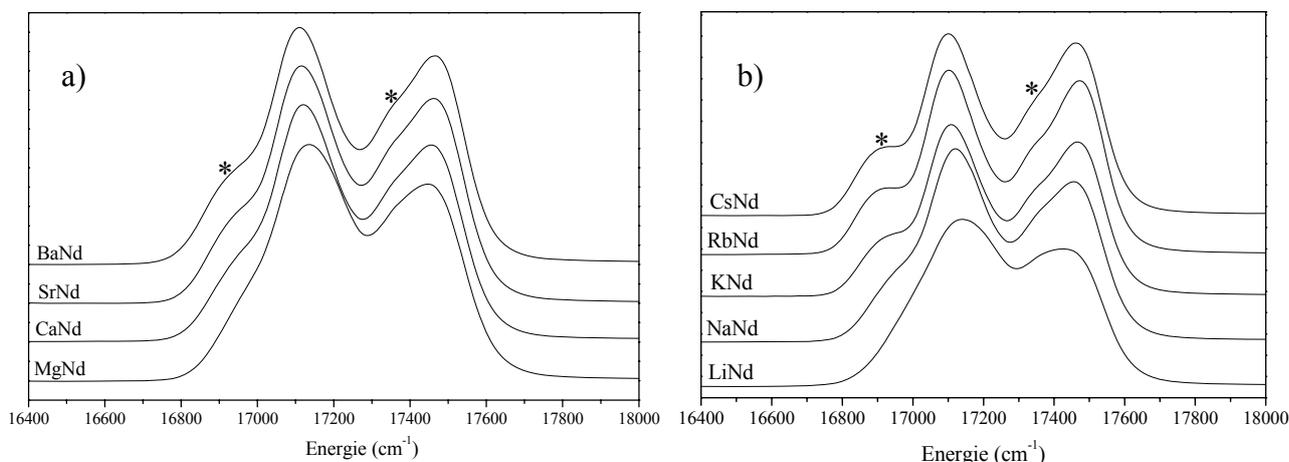


Figure 24: Spectres d'absorption optique des verres de la série alcterNd (a) et alcNd (b), enregistrés à T=10K, correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$. (*) indique les épaulements présents sur les flancs de plus faible énergie de la transition hypersensible.

Des études (non détaillées ici) menées sur des verres simplifiés issus de la composition du verre A, pour lesquels l'aluminium puis le bore ont été retirés, mettent en évidence une variation semblable de l'allure de cette bande d'absorption en changeant la nature de l'ion alcalin, ce qui confirme que l'effet observé est bien dû à l'augmentation de la force de champ des ions modificateurs.

III.2. Spectroscopie EXAFS

Nous allons maintenant tenter d'explorer davantage l'environnement des ions néodyme grâce à la spectroscopie EXAFS aux seuils L_{III} et K du néodyme. La figure 25b représente les transformées de Fourier des spectres EXAFS de la série alcNd et les paramètres EXAFS obtenus suite à l'analyse de tous les spectres des séries alcNd et alcterNd sont présentés tableau 6.

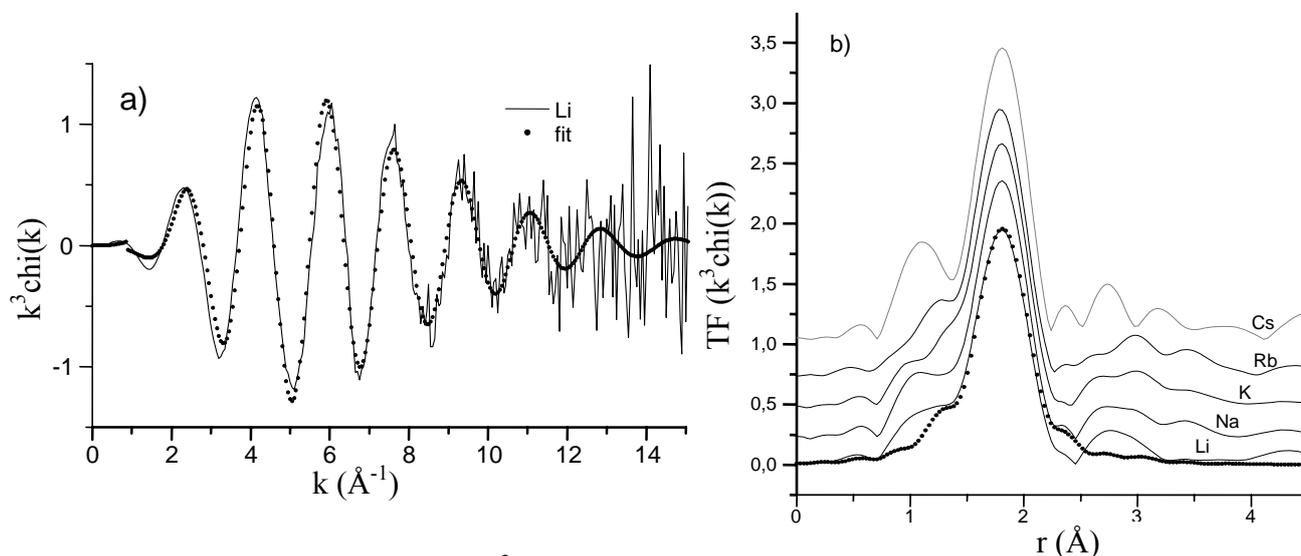


Figure 25: (a) Spectre EXAFS $k^3\chi(k)$ du verre LiNd (seuil K; T=77K) et (b) transformées de Fourier des spectres EXAFS des verres de la série alcNd au seuil K du néodyme (sauf CsNd qui correspond au seuil L_{III}), enregistrés à 77K.

verre	seuil	d_{Nd-O} (\AA) $\pm 0,01$	σ^2 (\AA^2) $\pm 0,002$	3 ^{ème} cumulant ($\times 10^{-4} \text{\AA}^3$)	4 ^{ème} cumulant ($\times 10^{-5} \text{\AA}^4$)
Li	K	2,48	0,011	14	0
Na	K	2,46	0,011	12	0
K	K	2,46	0,010	12	0
Rb	K	2,46	0,010	13	0
Cs	L_{III}	2,45	0,029	18	60
Mg	L_{III}	2,50	0,028	20	50
Ca	L_{III}	2,46	0,028	13	65
Sr	L_{III}	2,47	0,027	17	50
Ba	L_{III}	2,47	0,027	17	50

Tableau 6: Résultats de l'analyse des spectres EXAFS des verres des séries alcNd et alcterNd enregistrés au seuil L_{III} et K du néodyme (T=77K). Dans tous ces verres, la coordinence moyenne est comprise entre 7 et 8.

Les distances Nd-O mesurées pour ces deux séries de verres sont comparables aux valeurs déterminées pour la série CaNaLax ce qui signifie que les conclusions tirées au chapitre 4 § III.2. concernant l'environnement local de la terre rare sont également valables pour tous les verres étudiés ici. Ainsi, quelque soit la nature de l'ion alcalin ou alcalino-terreux, les ions Nd³⁺ sont toujours entourés de 7 à 8 atomes d'oxygène non pontants et les tétraèdres SiO₄ sont reliés au néodyme par les sommets.

On observe que la distance moyenne Nd-O s'accroît légèrement de 0,03 Å pour chaque série de verres lorsque la force de champ de l'ion alcalin ou alcalino-terreux augmente. Cette variation est parfaitement en accord avec les résultats de l'analyse des spectres d'absorption optique présentés dans le paragraphe précédent qui mettaient en évidence une légère diminution de la covalence de la liaison Nd-O lorsque la force de champ des cations modificateurs augmentait. D'ailleurs, la figure 26 montre qu'au sein de nos verres (séries alcNd, alcterNd et CaNaNdx) il semble exister une corrélation entre la distance moyenne Nd-O mesurée par EXAFS et la position centrale de la bande d'absorption ⁴I_{9/2}→²P_{1/2} (paragraphe III.1.1.) ce qui signifie que de façon générale dans nos verres la variation de la covalence de la liaison Nd-O est liée à une variation de la distance Nd-O.

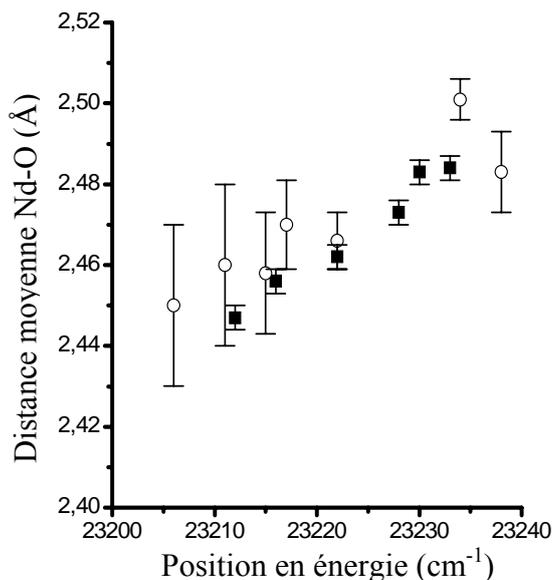


Figure 26: Corrélation entre la distance moyenne Nd-O mesurée par EXAFS et la position centrale de la bande d'absorption ⁴I_{9/2}→²P_{1/2} dans les verres des séries alcNd et alcterNd (cercles ouverts) et CaNaNdx (carrés pleins).

De même que pour les verres de la série CaNaNdx, aucune clusterisation Nd-Nd n'a été détectée à moins de 4 Å pour les verres des séries alcNd et alcterNd. Enfin, en ce qui concerne les facteurs de Debye-Waller et les 3^{ème} et 4^{ème} cumulants, on n'observe pas de variation significative (les différences obtenues entre les séries alcNd et alcterNd sont essentiellement dues au changement de seuil, respectivement K et L_{III}).

Tous ces résultats d'EXAFS montrent que l'environnement de la terre rare dans nos verres est bien défini et qu'un changement de nature des ions compensateurs n'a pas beaucoup d'influence sur la structure du polyèdre de coordination de la terre rare ce qui est en accord avec la localisation des ions TR^{3+} dans des zones riches en NBO dans lesquels les terres rares arrivent facilement à satisfaire leur environnement structural. De même que lorsque le sodium est progressivement substitué par le calcium (chapitre 4 III.2.), l'environnement local du néodyme s'adapte donc facilement à la variation de la force de champ moyenne des ions modificateurs présents en accusant seulement de légères modifications de la distance moyenne Nd-O.

III.3. Conclusion

Les études d'absorption optique et d'EXAFS abordées dans ce chapitre montre qu'au sein du verre A, quelque soit la nature de l'ion alcalin ou alcalino-terreux présent dans le verre, le néodyme parvient toujours à satisfaire son environnement au sein des zones dépolymérisées du réseau vitreux. Il s'entoure constamment de 7 à 8 atomes d'oxygène non pontants et se lie aux tétraèdres SiO_4 par les sommets. Par ailleurs, les évolutions observées laissent penser que tous les ions alcalins et alcalino-terreux sont capables de participer à la compensation de charge du néodyme. Ainsi, un changement de nature des ions modificateurs au sein du verre provoque seulement de légères variations des longueurs des liaisons Nd-O qui permettent au polyèdre de coordination du néodyme de s'accommoder de la variation de la force de champ moyenne des cations présents dans son voisinage.

IV. Etude du comportement en cristallisation

Jusqu'à présent, toutes les études de cristallisation concernant le verre A [18,22] ont été réalisées sur une composition contenant du sodium en tant que seul simulant de l'ensemble des ions alcalins présents dans les déchets ou dans la fritte (principalement Li^+ , Cs^+ et Rb^+) et du calcium pour remplacer les autres ions alcalino-terreux du verre réel (principalement Ba^{2+} et Sr^{2+}) comme présenté au chapitre 1 §IV.3. Pour valider le verre A comme matrice de confinement, il faut s'assurer que l'incorporation d'autres éléments tels que ces alcalins ou alcalino-terreux n'entraîne pas une hausse inattendue du taux de cristallisation lors du refroidissement de la fonte. Cette étude a donc pour but d'explorer l'effet de l'incorporation dans le verre A d'autres ions alcalins ou alcalino-terreux (introduit en substitution totale du sodium ou du calcium) sur le comportement en cristallisation du liquide surfondu. Cette étude vient donc compléter l'étude sur les caractéristiques physiques et structurales que nous avons présentée dans les paragraphes précédents. Bien que le verre complet ne contienne pas les éléments potassium et magnésium, des verres incorporant ces derniers ont tout de même été étudiés dans une perspective de travail plus fondamentale. Le tableau 7 résume les résultats obtenus concernant la

nature des phases obtenues au sein des différents verres suite à un refroidissement lent depuis l'état fondu ou un traitement thermique de nucléation–croissance.

verre	Descente lente en température depuis l'état fondu (1°C/min)	Traitement thermique de 2h à (T _g +20°C) et 30h à T _c		
		nature des phases	T _g +20 (°C)	T _c (°C)
MgNd	X1	X1, X2	621	962
CaNd=A	Apatite	Apatite	629	934
SrNd	-	Apatite	625	907
BaNd	-	Apatite (ε)	622	906
LiNd	Apatite, Cristobalite	Apatite, Cristobalite	570	1060
NaNd=A	Apatite	Apatite	629	934
KNd	Apatite	Apatite	674	1024
RbNd	Apatite	Apatite, X3, X4	694	1058
CsNd	Apatite, Pollucite	Apatite, X5, X6, X7	727	1063

Tableau 7: Nature des phases cristallines obtenues au sein des verres des séries alcterNd et alcNd lors d'une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C) ou par traitement thermique d'échantillons massifs par nucléation et croissance dont les conditions sont indiquées dans le tableau. (-) : absence de cristallisation en DRX et au MEB. (ε) : aucune cristallisation détectée par DRX mais présence de cristaux détectée au MEB. X1, X2, ... X7 représentent des phases non identifiées. Du fait que le pic de cristallisation du verre RbNd est très peu visible sur le thermogramme ATD, la valeur de T_c a été déterminée par extrapolation avec les valeurs de T_c des verres KNd et CsNd. Précisons également que la température de croissance du verre LiNd a été fixée par erreur à 1060°C au lieu de 798°C (voir figure 3).

IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C)

Commençons par étudier l'effet d'une descente lente en température à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C) pour simuler le refroidissement réel des colis de verre après coulée dans les conteneurs métalliques.

Série alcterNd

La figure 27 présente les photos des échantillons de verre obtenus après une descente lente en température à 1°C/min et la figure 28, les diffractogrammes de ces échantillons.



Figure 27: Photos des verres de la série alcterNd ayant subi une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C). Le verre CaNd correspond au verre de référence A.

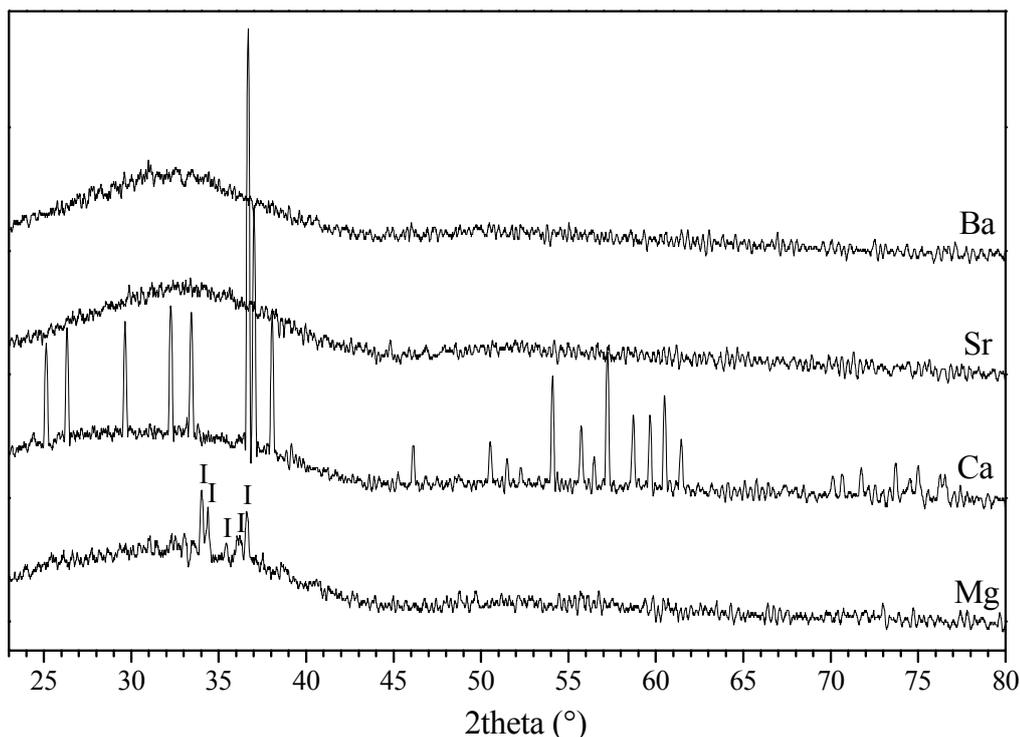


Figure 28: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alcterNd ayant subi une descente en température à une vitesse de 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C). (I) représente les pics de diffraction de la phase X1. Les autres pics non indexés appartiennent à la phase apatite.

L'observation des échantillons (figure 27) et des diffractogrammes correspondant (figure 28) montre que les verres contenant du strontium et baryum ne présentent pas de dévitrification. De plus, aucune phase cristalline n'a pu être observée sur les clichés MEB de ces deux échantillons (annexe 2). En revanche, le verre au magnésium, cristallise légèrement : une phase, non rencontrée jusqu'alors lors de nos études de cristallisation (chapitre 4 §IV.) et celles de I. Bardez [18], a été mise en évidence par DRX et par MEB (figure 29) et semble répartie uniformément dans la masse de l'échantillon. Les pics de diffraction associés à cette phase n'ont pas pu être attribués à une phase cristalline répertoriée dans les fiches JCPDS. Par ailleurs, du fait de la finesse de la microstructure des cristallites (figure 29), leur composition n'a pas pu être déterminée par microsonde électronique (cette phase sera appelée phase X1 dans la suite de cette étude). Bien que dans l'absolu la cristallisation de l'échantillon CaNd demeure faible lors du refroidissement lent, c'est le verre qui présente le maximum de dévitrification au sein de la série alcterNd. Il s'agit de l'apatite calcique de formule nominale $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ déjà étudiée au chapitre 4 §IV. Pour cette série, on note donc un effet marqué de la nature de l'alcalino-terreux sur la tendance à la cristallisation de l'apatite.

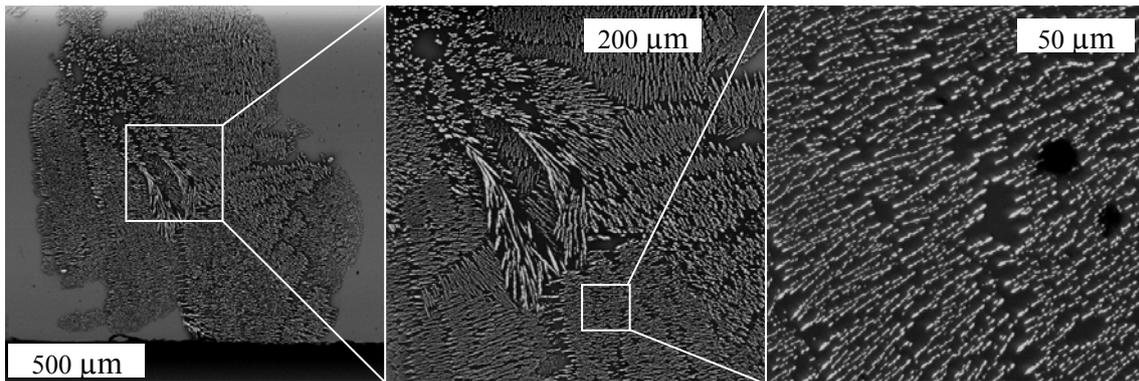


Figure 29: Microstructure des cristaux de la phase X1 observés au sein du verre MgNd par MEB en électron rétrodiffusés à différents grossissements.

Série alcNd

Etudions à présent les phases cristallines susceptibles de se former suite à l'incorporation d'autres ions alcalins que le sodium. La figure 30 montre les photos des échantillons de la série alcNd obtenus suite à un refroidissement lent en température.



Figure 30: Photos des verres de la série alcNd ayant subi une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C). Le verre NaNd correspond au verre de référence A.

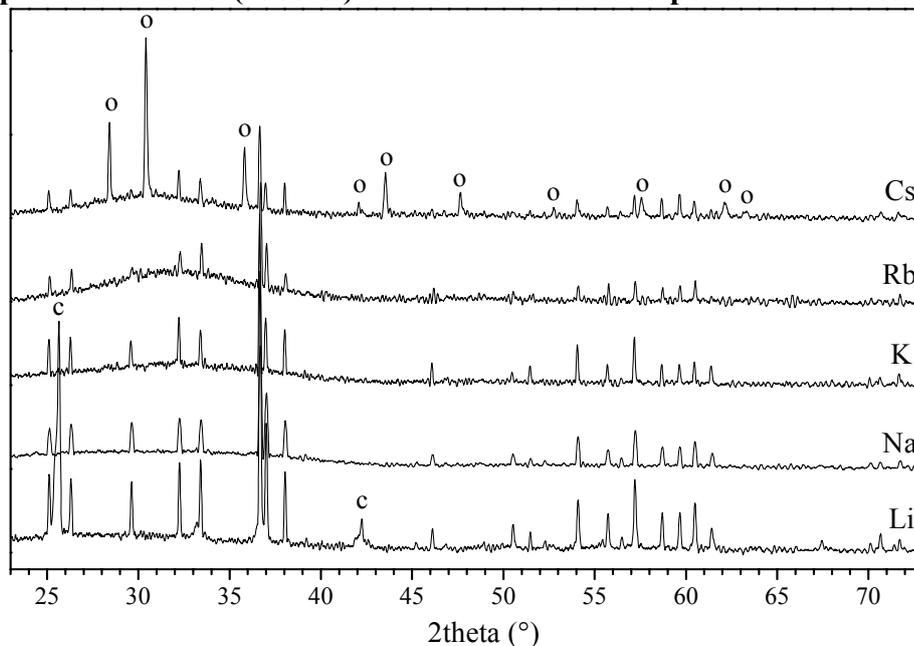


Figure 31: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alcNd ayant subi une descente en température à une vitesse de 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C). (o) : pollucite $CsAlSi_2O_6$. (c) : cristobalite SiO_2 . Les autres pics de diffraction non indexés correspondent à la phase apatite.

Tous les verres de la série alcNd apparaissent dévitrifiés suite à une descente lente en température depuis l'état fondu. Les diffractogrammes correspondants des verres traités thermiquement, présentés figure 31, mettent en évidence l'existence, pour tous les échantillons, de la phase apatite. Les cristaux d'apatite, visibles sur les clichés MEB (annexe 2), présentent selon les verres des microstructures différentes. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces cristaux peuvent nucléer et croître à des températures différentes au cours du refroidissement du liquide surfondu selon la nature de l'ion alcalin introduit dans la composition du verre (les thermogrammes de la figure 3 montrent en effet une forte dépendance de la température de cristallisation avec la nature de l'ion alcalin). Ainsi, en fonction de la nature de l'alcalin, la viscosité du liquide surfondu peut être différente, ce qui peut conduire à une modification de la cinétique de nucléation et croissance des cristaux. En ce qui concerne le verre contenant du sodium, la majeure partie des cristaux sont formés d'une âme centrale constituée d'un à trois cristaux « massifs » entourée d'une structure dendritique. La partie centrale des cristaux s'est vraisemblablement formée à haute température et la structure périphérique a crû à plus basse température lorsque la viscosité du liquide surfondu était plus élevée. Du potassium au césium, on observe ensuite la disparition progressive des structures dendritiques au profit de cristaux massifs (les seuls présents au sein du verre CsNd). Pour l'échantillon LiNd, le fait qu'il y ait eu séparation de phase du liquide surfondu (figure 32a) rend l'interprétation de la microstructure de la phase apatite (essentiellement dendritique) plus délicate.

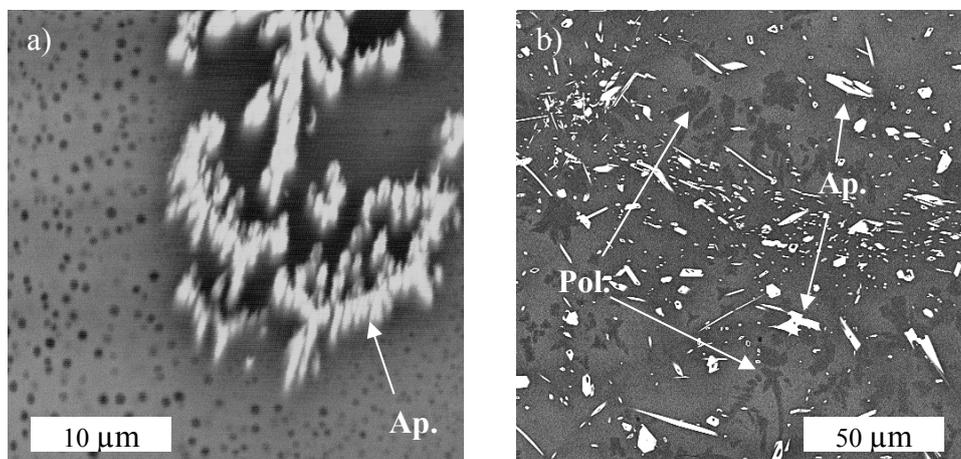


Figure 32: Observation au microscope électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) du verre LiNd (a) et CsNd (b) après descente lente en température à 1°C/min. (Ap.) : apatite, (Pol) : pollucite.

Composition des cristaux d'apatite

Si l'on s'intéresse maintenant à la composition des cristaux d'apatite dans chacun des échantillons, on constate, par analyse en microsonde électronique (analyses ponctuelles), qu'aucun alcalin ne rentre de façon significative dans celle-ci (notons toutefois que la concentration en lithium n'est pas mesurable par cette technique). Le tableau 8 présente le

rapport molaire Nd/Ca calculé à partir des résultats de microsonde pour les cristaux d'apatite et met en évidence pour tous les échantillons un écart à la stoechiométrie caractérisé par un défaut de néodyme et un excès de calcium ($(Ca_{2+x}Nd_{8-x}(SiO_4)_6O_{2-0,5x})$ [23] c'est à dire un rapport Nd/Ca inférieur à 4.

Echantillon	LiNd	NaNd	KNd	RbNd	CsNd
Nd/Ca	3,67	3,17	3,32	3,15	3,53
x	0,14	0,40	0,32	0,41	0,21

Tableau 8: Rapport Nd/Ca obtenu par analyse microsonde des cristaux d'apatite pour chaque verre de la série alcNd après refroidissement lent à 1°C/min et paramètre x de non stoechiométrie des cristaux d'apatite. La composition théorique stoechiométrique de l'apatite donne Nd/Ca=4.

Paramètres de maille de l'apatite

Les paramètres de maille de l'apatite (tableau 9) ont également été calculés pour certains échantillons à partir des diffractogrammes de la figure 31 dont les pics étaient suffisamment intenses. On constate que malgré l'augmentation significative du volume de l'ion alcalin, les paramètres de maille n'évoluent que très peu (variation du même ordre de grandeur que l'incertitude). Ceci est en accord avec les résultats de microsonde qui ont établi que les alcalins n'étaient pas incorporés au sein des cristaux d'apatite.

Echantillon	a,b (Å)	c (Å)	V _m (Å ³)
LiNd	9,5223(5)	7,0119(3)	550,6
NaNd	9,5229(6)	7,0115(5)	550,6
KNd	9,5232(6)	7,0154(4)	551,0

Tableau 9: Paramètres et volume de maille de l'apatite (groupe d'espace P6₃/m) formée dans les échantillons obtenus après refroidissement lent à 1°C/min de la fonte. Les chiffres entre parenthèses représentent l'incertitude sur le dernier chiffre.

Autres phases cristallines

D'autres phases cristallines que l'apatite ont pu être identifiées pour certains échantillons. Pour le verre contenant du lithium, une seconde phase cristalline apparaît sur le diffractogramme du verre traité thermiquement (figure 31) et correspond à de la cristobalite. A très fort grossissement, des domaines sphériques apparaissent au MEB (figure 32a). Ces domaines proviennent vraisemblablement d'une séparation de phase verre-verre (cf figure 8 du chapitre 2) au sein de laquelle a pu cristalliser de la cristobalite. Il faut souligner que cette phase avait déjà été observée pour les verres CaNaNd85 et CaNaLa85 (chapitre 4) pour lesquels une démixion avait été observée au sein des verres parents. Pour le verre au césium, des pics de diffraction associés à une autre phase cristalline apparaissent en plus de ceux de l'apatite (figure 32b). Par

comparaison aux fichiers JCPDS, ces pics supplémentaires ont été attribués à la pollucite $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (tâches sombres sur les clichés MEB).

Il est difficile de conclure quant à la facilité de cristallisation des différents verres en fonction de la nature de l'alcalin présent dans la composition, étant donné la nature fortement hétérogène de la cristallisation pour cette composition. La comparaison de l'intensité des pics des diffractogrammes de la figure 31 ne permet pas à elle seule de fournir une quantification du degré de dévitrification compte tenu de l'importance, dans ces circonstances, de l'échantillonnage pour l'analyse DRX (prélèvement d'un fragment de cœur ou de surface de l'échantillon). Malgré tout, mis à part les verres LiNd et CsNd pour lesquels d'autres phases cristallines que l'apatite ont pu être identifiées (respectivement cristobalite et pollucite), nos résultats DRX et MEB semblent indiquer que le remplacement de Na par K ou Rb a relativement peu d'effet sur la tendance du liquide surfondu à cristalliser (même phase cristalline et degré de cristallisation voisin). Pour s'affranchir de la difficulté liée à la forte dépendance du degré de cristallisation avec l'état de surface du creuset lors du traitement thermique de refroidissement lent, d'autres essais faisant intervenir une étape de nucléation suivie d'une étape de croissance ont été réalisés et les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

Pour conclure sur ce traitement thermique de refroidissement lent depuis l'état fondu, il apparaît que la substitution totale du calcium par d'autres ions alcalino-terreux (Mg^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) entraîne une suppression de la cristallisation de la phase apatite (une phase secondaire apparaît pour le magnésium, ce qui n'est pas gênant pour l'application de confinement envisagée ici compte tenu du fait que le magnésium n'est pas présent dans la composition du verre complet). Par contre, la substitution totale du sodium par un autre ion alcalin (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) a relativement peu d'effet sur la cristallisation de la phase apatite ce qui est attribuable au fait que les ions alcalins ne sont pas incorporés dans les cristaux d'apatite calcique formés dans nos verres. On observe juste pour certains alcalins la formation de phases secondaires : cristobalite pour l'ion Li^+ , vraisemblablement dû à la séparation de phase intervenant lors du refroidissement lent, et pollucite $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ pour Cs^+ , la seule phase cristalline incorporant un alcalin qui a pu être observée dans ces verres.

IV.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance

Grâce aux études menées au chapitre 4 sur les verres de la série CaNaNdx , nous savons que l'apatite cristallise de façon hétérogène à partir de la surface des échantillons. Le traitement thermique de nucléation-croissance que nous allons à présent étudier va permettre de forcer la cristallisation des échantillons (en laissant séjourner le liquide surfondu à une température où la probabilité de nucléation peut être élevée puis à une température où les germes ainsi formés vont

pouvoir croître) et de mieux pouvoir comparer les effets chimiques dû à la modification de la composition (remplacement des ions alcalins et alcalino-terreux) sur la propension du verre à dévitrifier.

Série alcterNd

Les échantillons obtenus suite au traitement thermique de nucléation et croissance sont présentés figure 33. L'observation de sections polies permet de mieux visualiser la répartition des cristaux au sein des échantillons massifs de verre.

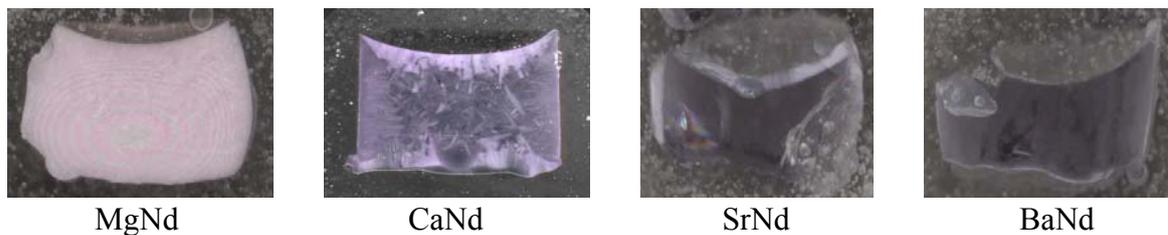


Figure 33: Photos des verres de la série alcterNd (sections polies de cylindres) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g+20°C) et de croissance de 30h à T_c.

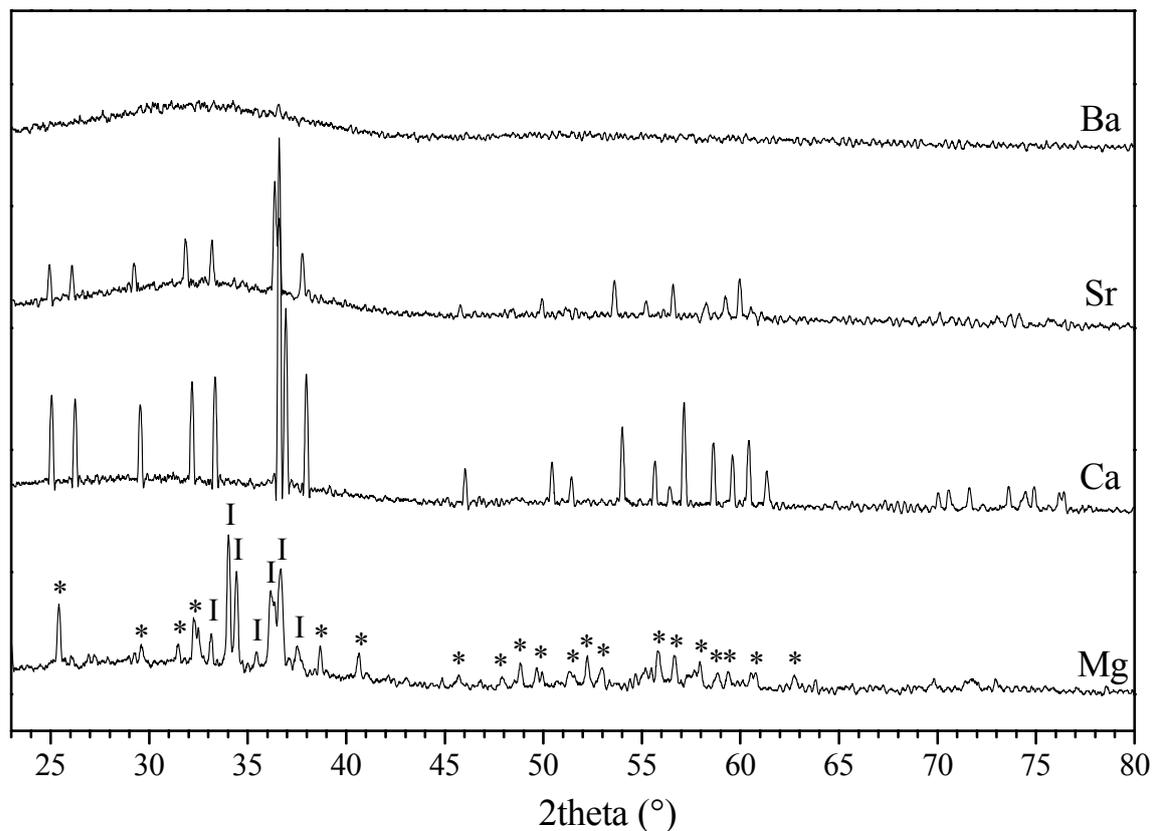


Figure 34: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alcterNd ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (T_g+20°C) et de croissance de 30h à T_c. (I) représente les pics de diffraction de la phase X1 et (*) ceux de la phase X2. Les autres pics de diffraction non indexés correspondent à la phase apatite.

L'observation des diffractogrammes (figure 34) et des clichés MEB (annexe 2) montre un net accroissement du taux global de cristallisation (tableau 7). Cette fois-ci, la phase apatite apparaît pour l'échantillon au strontium. Les cristaux sont localisés en surface de l'échantillon sur une épaisseur d'environ 800 μm . Malgré la nature du traitement thermique qui permet de forcer la nucléation homogène, aucun cristal d'apatite n'a pu être obtenu dans la masse du verre SrNd, ce qui confirme le caractère hautement hétérogène de la nucléation de cette phase et le fait que pour le calcium, la présence de cristaux dans le cœur de l'échantillon est vraisemblablement due à une vitesse de croissance plus élevée des germes que l'on suppose également essentiellement localisés en surface. Le même traitement thermique réalisé sur un verre massif de plus grande dimension devrait permettre de mettre en évidence cet effet de surface pour le verre au calcium. Notons que les pics de diffraction associés à la phase apatite sont déplacés vers les petits angles de CaNd à SrNd (figure 34), ce qui indique que la distance d entre les plans réticulaires augmente (loi de Bragg) et est en accord avec l'augmentation des rayons ioniques de Ca^{2+} à Sr^{2+} . Le tableau 10 présente les paramètres de maille des cristaux d'apatite déterminés à partir des diffractogrammes pour ces deux échantillons. L'augmentation des paramètres de maille et du volume avec le changement de nature de l'ion alcalino-terreux introduit dans le verre met en évidence de façon très nette l'incorporation des ions alcalino-terreux au sein des cristaux d'apatite.

Echantillon	a,b (Å)	c (Å)	V_m (Å ³)
CaNd	9,5249(3)	7,0155(3)	551,2
SrNd	9,5812(9)	7,0989(8)	564,4

Tableau 10: Paramètres et volume de maille de l'apatite (groupe d'espace $P6_3/m$) dans les échantillons obtenus après traitement thermique de nucléation-croissance.

Pour le verre au baryum, des cristaux d'une phase qui n'a pas pu être identifiée par DRX mais dont l'allure sur les clichés MEB rappelle celle des cristaux d'apatite, apparaissent également en surface sur une épaisseur encore plus réduite (environ 400 μm). Cette diminution de l'épaisseur de la couche cristallisée de surface semble pouvoir s'interpréter par une chute de la vitesse de croissance de la phase apatite du calcium au baryum.

En ce qui concerne le verre au magnésium, le traitement thermique de nucléation-croissance confirme le comportement en cristallisation particulier de ce verre au sein de la série alcterNd. Au moins deux phases peuvent être identifiées par DRX. Nous retrouvons la même phase X1 que celle observée suite au refroidissement lent et une seconde phase, dont les pics de diffraction n'ont pas pu être attribués à une structure cristalline par comparaison aux fiches JCPDS et dont la composition n'a pas pu être mesurée par microsonde, que nous appellerons X2 dans la suite de l'étude. Ces deux phases semblent réparties de façon homogène au sein de l'échantillon de verre massif. Un résultat important concernant le verre au magnésium est

l'absence des pics de diffraction associés à l'apatite sur le diffractogramme de l'échantillon obtenu quelque soit la méthode de cristallisation mise en oeuvre

Série alcNd

La figure 35 présente les photos des échantillons ayant subi le traitement thermique de nucléation-croissance et la figure 36 les diffractogrammes associés. Les résultats obtenus concernant la nature des phases sont résumés dans le tableau 7.

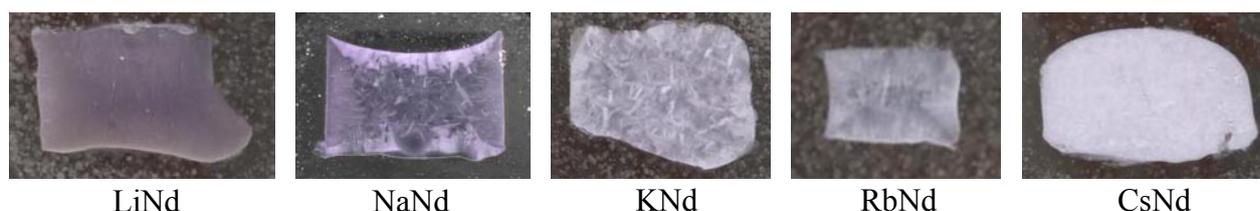


Figure 35: Photos des verres de la série alcNd ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg+20°C) et de croissance de 30h à Tc.

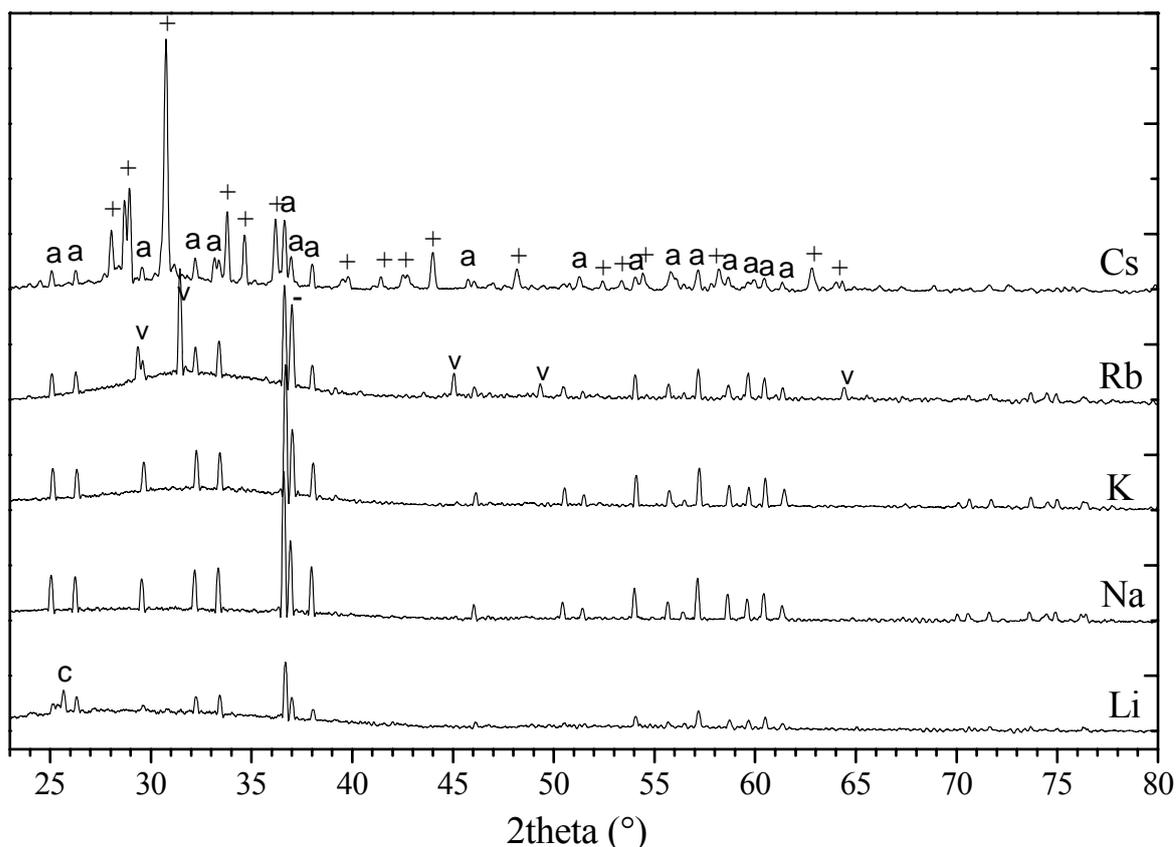


Figure 36: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alcNd ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg+20°C) et de croissance de 30h à Tc. (a) : apatite, (c) : cristobalite, (V) : X3. (-) X4, (+) : phases X5, X6 et X7. Les autres pics de diffraction non indexés correspondent à la phase apatite.

Le traitement thermique de nucléation–croissance réalisé sur les verres de la série alcNd fait apparaître en plus de l’apatite, présente dans tous les échantillons, de nombreuses autres phases cristallines, certaines d’entre elles n’ayant jamais été observées jusqu’alors au cours de ce travail :

- Le diffractogramme de l’échantillon LiNd (figure 36) montre les pics de diffraction de l’apatite et ceux de la cristobalite (phase déjà observée suite au refroidissement lent). Les clichés MEB (figure 37c et annexe 2) mettent en évidence des cristaux blancs correspondant à la phase apatite et des cristaux noirs, sous forme de bâtonnets plus ou moins allongés, correspondant à la cristobalite. Contrairement au traitement thermique de refroidissement lent qui provoque une séparation de phase du liquide surfondu puis la cristallisation de cristobalite au sein de la phase riche en silice, le traitement thermique de nucléation et croissance, réalisé sur le verre trempé donc homogène, ne permet pas la séparation de phase ce qui fait que la cristobalite apparaît cette fois-ci uniquement en surface d’échantillon.
- Pour les verres CaNd et KNd, seule la phase apatite apparaît sur les diffractogrammes. C’est également la seule phase observée sur les clichés MEB.
- Sur le cliché MEB de l’échantillon RbNd (figures 37a et 37b), trois phases cristallines (caractérisées par des contrastes différents en électrons rétrodiffusés) sont identifiables. La phase apatite (riche en néodyme donc apparaissant en clair sur les clichés MEB) est présente dans l’ensemble de l’échantillon alors que les deux autres sont localisées en surface. La phase la plus sombre (contenant donc peu d’éléments lourds tels que Nd ou Zr) sera appelée phase X3 et est localisée sur une épaisseur d’environ 600 μm à partir de la surface. La troisième phase, appelée X4, est encore plus localisée près de la surface sur une épaisseur réduite à 100 μm . Cette dernière phase contient vraisemblablement quelques éléments lourds au vu de sa teinte grise mais pas autant que l’apatite. Les compositions des deux phases X3 et X4, obtenues par microsonde électronique, sont reportées dans le tableau 11. Ces deux phases, repérées par (v) et (-) sur le diffractogramme du verre RbNd (figure 36), ne contiennent pas de terre rare, ce qui est en accord avec le fait que l’on n’observe pas de déplacement des pics de Bragg pour ces mêmes cristaux observés au sein du verre RbLa contenant du lanthane ayant subi le même traitement thermique de nucléation-croissance (cf chapitre IV.4.2.).
- Enfin, en ce qui concerne le verre CsNd, le comportement en cristallisation suite au traitement thermique de nucléation-croissance semble très complexe. Au total quatre phases ont pu être identifiées sur les clichés MEB (figure 37d et annexe 2). Ces cristaux sont répartis dans tout le volume de l’échantillon de façon homogène. La phase la plus claire (petits cristaux blancs), donc la plus riche en néodyme, correspond à l’apatite. Les gros cristaux (phase X5) ont pu être analysés par microsonde (tableau 11). Les deux autres phases, nommées X6 et X7, présentent des contrastes chimiques voisins, proches du verre résiduel et pour cette raison, leur composition n’a pu être obtenue par analyse microsonde. Mis à part la phase apatite dont les pics

sont facilement reconnaissable par comparaison avec d'autres diffractogrammes contenant de l'apatite, il s'avère très difficile de relier les pics de diffraction aux différentes phases cristallines. Pour cette raison, les pics de diffraction des phases X5, X6 et X7 sont indifféremment repérés par (+) sur le diffractogramme du verre CsNd.

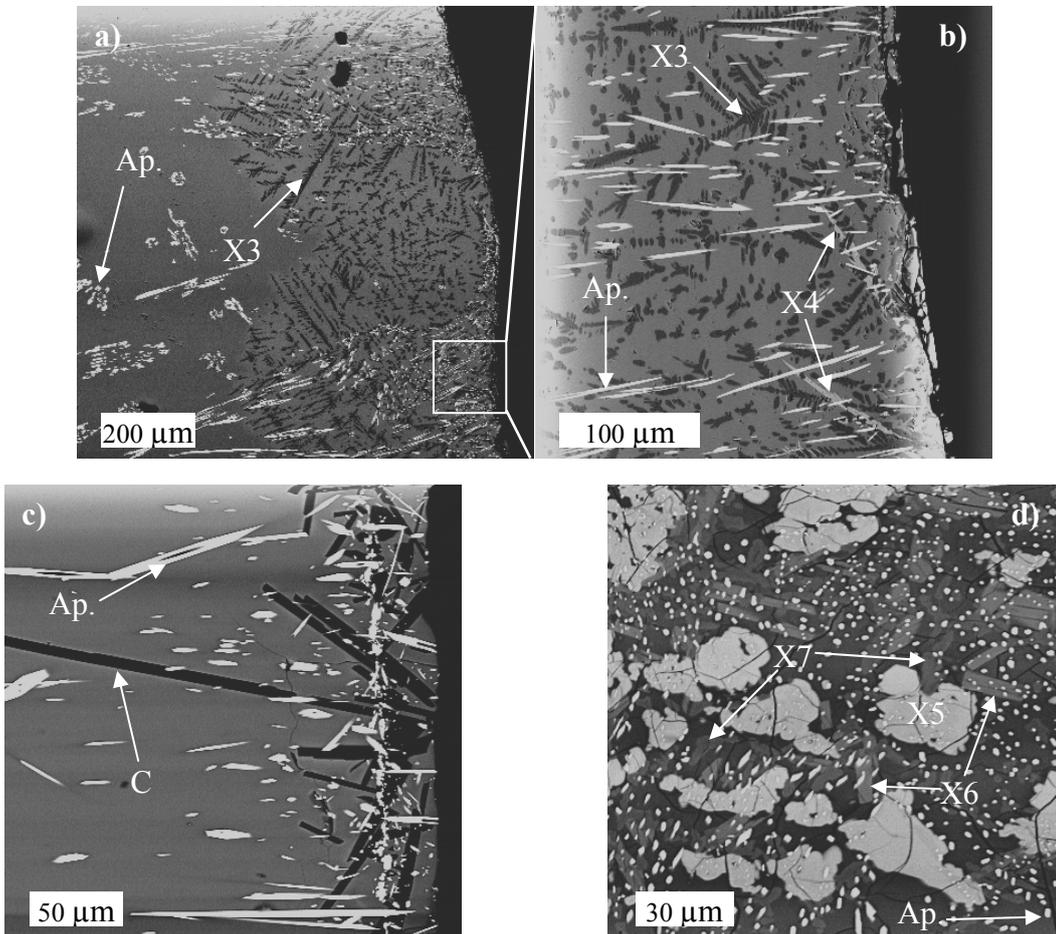


Figure 37: Observation au microscope électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) des verres RbNd (a et b), LiNd (c) et CsNd (d) ayant subi le traitement thermique de nucléation-croissance. X3, X5, X6 et X7 : phases cristallines non identifiées. c : cristobalite. Ap. : apatite.

verre	phases cristallines	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Nd ₂ O ₃
RbNd	X3	72,8	5,8	1,5	2,0	17,3	-	-
	X4	61,5	-	16,5	-	20,2	-	-
CsNd	X5	71,0	3,6	2,5	-	-	18,8	3,8

Tableau 11: Composition (en % molaire) des cristaux observés pour les verres RbNd et CsNd ayant subi un traitement thermique de nucléation-croissance.

Par comparaison avec le refroidissement lent du liquide surfondu, le traitement thermique de nucléation-croissance conduit à la cristallisation de la phase apatite pour tous les verres de la série alcterNd (à l'exception de celui au magnésium qui fournit deux autres phases). Cependant la croissance de l'apatite décroît du calcium au baryum. Cette étude permet donc de confirmer l'effet important de la nature de l'ion alcalino-terreux sur la tendance du verre à la cristallisation. Pour ce qui concerne les ions alcalins, on observe à nouveau peu d'effet de la nature de l'ion alcalin présent dans la composition sur la cristallisation de la phase apatite. Par contre la présence de ces ions induit l'apparition de nombreuses autres phases cristallines.

IV.3. Comportement en cristallisation des verres comportant du lanthane

Les résultats de cristallisation que nous avons présentés jusqu'à présent concernaient uniquement des verres au néodyme (séries alcNd et alcterNd). Cependant, l'étude du chapitre 4 a mis en évidence un comportement différent des verres au lanthane par rapport à ceux au néodyme (cela est également confirmé dans le chapitre 6 dans lequel on étudie plus précisément l'impact de la nature de la terre rare sur les caractéristiques structurales du verre et sa tendance à la cristallisation). Intéressons-nous à présent l'impact de la substitution du néodyme par le lanthane au sein de verres contenant d'autres ions alcalins et alcalino-terreux que le sodium et le calcium. Le tableau 12 résume les différentes phases cristallines obtenues suite aux deux traitements thermiques envisagés.

verre	Descente lente en température depuis l'état fondu (1°C/min)	Traitement thermique de 2h à (T _g +20°C) et 30h à T _c		
		nature des phases	T _g +20 (°C)	T _c (°C)
MgLa	(ε)	X1, X2, La ₂ Si ₂ O ₇	620	929
CaLa=A	Apatite (ε)	Apatite	620	930
SrLa	-	Apatite, X1, La ₂ Si ₂ O ₇	626	930
BaLa	-	X1, La ₂ Si ₂ O ₇	624	930
LiLa	Cristobalite	X8, X9, X10	568	791
NaLa=A	Apatite (ε)	Apatite	620	930
KLa	Apatite	Apatite	685	1019
RbLa	Apatite	Apatite, X3, X4	700	1052
CsLa	Apatite, Pollucite	Apatite, X5, X6, X7	703	1059

Tableau 12: Nature des phases cristallines obtenues au sein des verres des séries alcterLa et alcLa lors d'une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C) ou par traitement thermique d'échantillons massifs par nucléation et croissance dont les conditions sont indiquées dans le tableau. (-) : absence de cristallisation en DRX et au MEB. (ε) : aucune cristallisation détectée par DRX mais présence de cristaux détectée au MEB. X1, X2, ... X7 représentent des phases non identifiées.

IV.3.1. Refroidissement lent en température

Série alcterLa

Les échantillons de verre de la série alcterLa ayant subi un refroidissement lent depuis l'état fondu sont présentés figure 38.

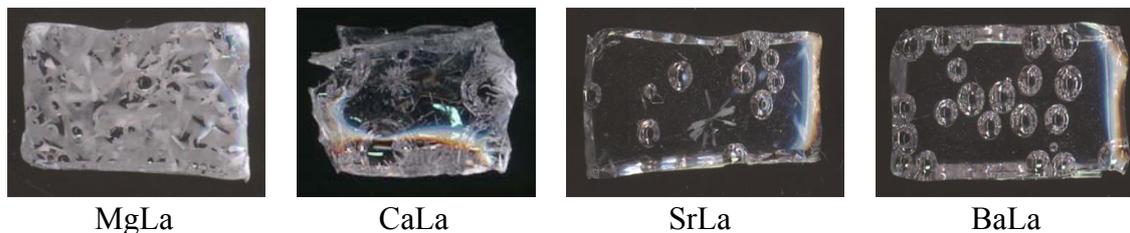


Figure 38: Photos des verres de la série alcterLa ayant subi une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C).

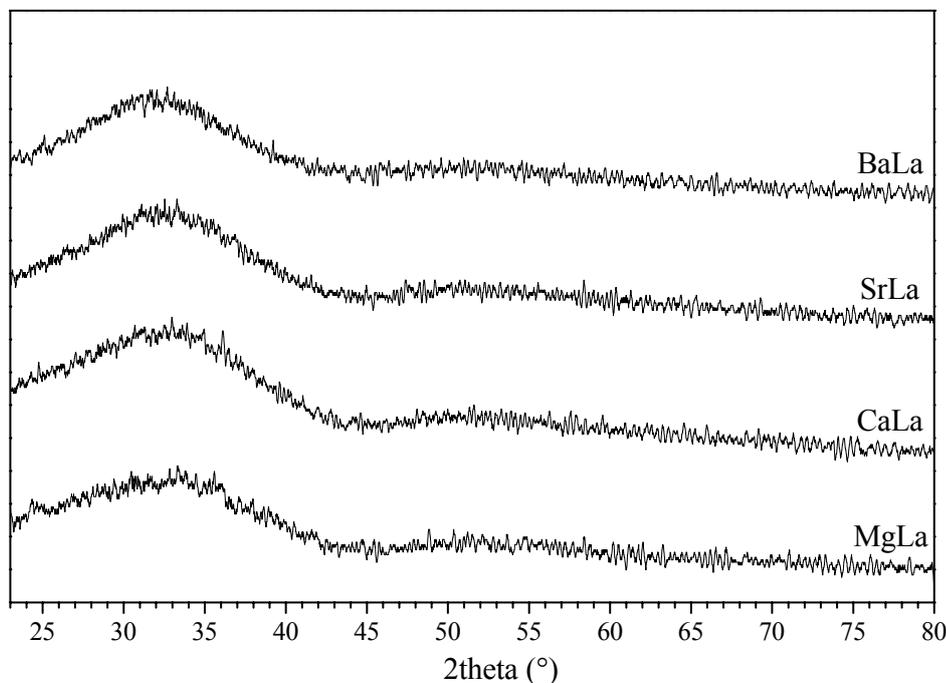


Figure 39: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alcterLa ayant subi une descente en température à une vitesse de 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C).

Aucun pic de diffraction n'apparaît sur les diffractogrammes de la figure 39. Le remplacement du néodyme par le lanthane entraîne donc une forte diminution de la tendance du liquide surfondu à cristalliser durant le refroidissement. Cependant, la figure 38 montre que le verre MgLa est malgré tout partiellement dévitrifié (voir également le cliché MEB présenté en annexe 2), mais la proportion de phase cristalline n'est pas suffisante pour conduire à des raies de diffraction dans la figure 39. De même, quelques cristaux visibles sur la photo du verre CaLa (figure 38) peuvent être observés au MEB. Par contre pour l'échantillon SrLa les cristaux que l'on aperçoit figure 38 sont si peu nombreux qu'il n'a pas été possible d'en observer un seul au

MEB. Pour finir, au sein de l'échantillon BaLa aucun cristal n'a pu être détecté à la fois sur les photos et par MEB.

Série alLa

La figure 40 présente les photos des échantillons de verre de la série alLa après refroidissement lent depuis l'état fondu.



Figure 40: Photos des verres de la série alLa ayant subi une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C).

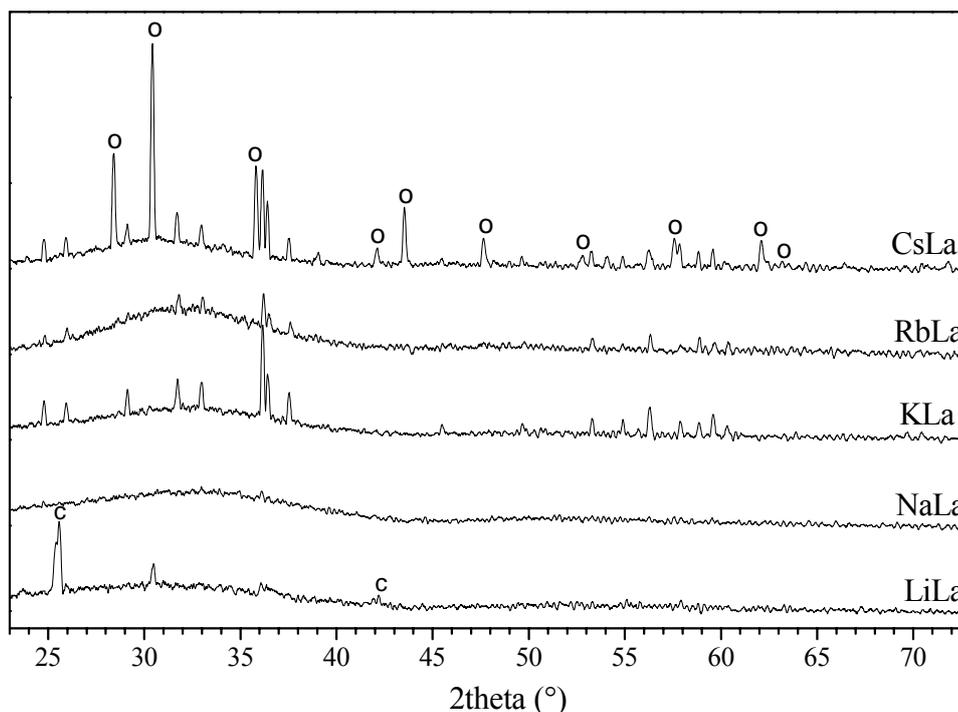


Figure 41: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alLa ayant subi une descente en température à une vitesse de 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C). (o) : pollucite. (c) : cristobalite. Les autres pics de diffraction non indexés correspondent à la phase apatite.

L'observation des diffractogrammes des verres de la série alLa (figure 41), traités par une descente lente en température, met également en évidence une diminution globale du taux de cristallisation induite par la substitution du néodyme par le lanthane. D'après les clichés MEB (annexe 2), la phase apatite s'observe du sodium au césium avec des degrés de cristallisation variables. Par rapport aux verres de la série alNd, les pics de diffraction de l'apatite sont

déplacés vers les bas angles du fait du remplacement du néodyme par le lanthane (de rayon ionique plus important). Pour les verres extrêmes de la série alLa (i.e. Li ou Cs), de même que pour la série alNd, des phases secondaires apparaissent : la cristobalite pour le verre LiLa (figure 42a) et la pollucite pour le verre CsLa (figure 42b). Ces deux phases ne contiennent pas de terre rare. Ceci peut expliquer pourquoi elles sont relativement peu sensibles à la nature de la terre rare incorporée au sein du verre. Précisons également que le verre LiLa présente à l'issue du refroidissement lent une séparation de phase comparable à celle observée au sein de l'échantillon LiNd.

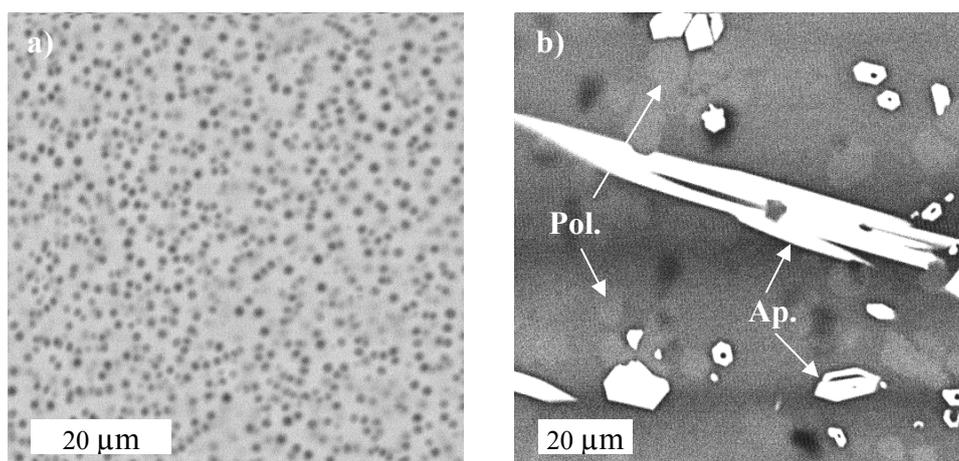


Figure 42: Observation au microscope électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) du verre LiLa (a) et CsLa (b) après descente lente en température à 1°C/min. (Ap.) : apatite, (Pol) : pollucite.

IV.3.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance

De la même façon que pour les verres au néodyme, intéressons-nous au traitement thermique de nucléation-croissance qui permet de mieux comparer la tendance des verres à la cristallisation en fonction de la nature des ions alcalins ou alcalino-terreux.

Série alcterLa

La figure 43 présente les photos des plots de verre (coupe transversale) ayant subi le traitement thermique de nucléation-croissance.



Figure 43: Photos des verres de la série alcterLa ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à (Tg+20°C) et de croissance de 30h à Tc.

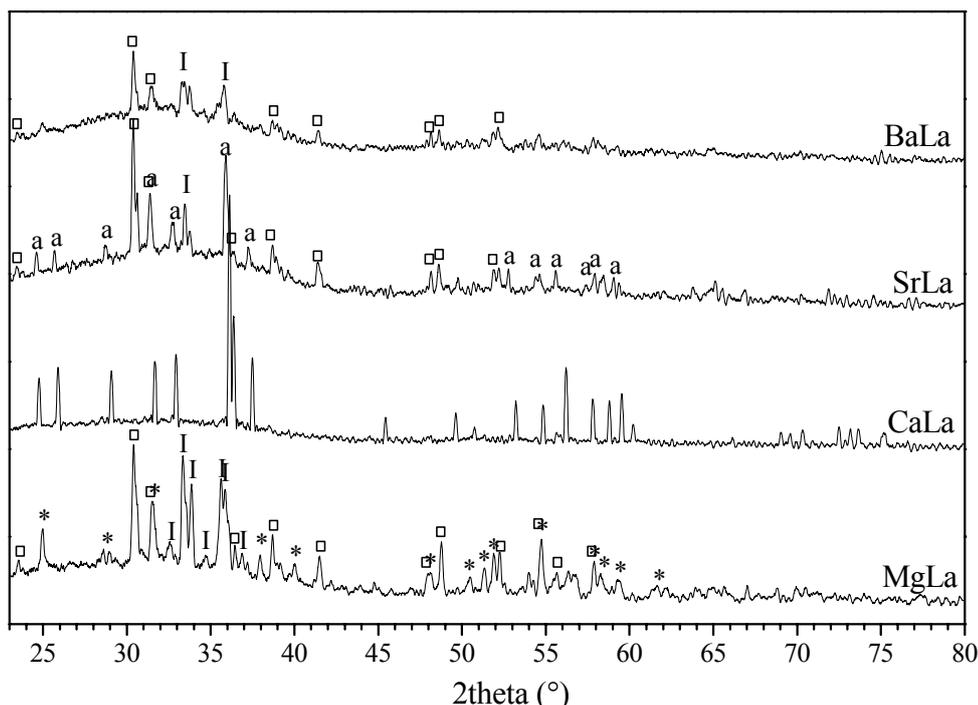


Figure 44: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alcterLa ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à T_c . (I) : X1, (*) : X2, (□) : $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (a) : apatite. Les pics de diffraction non indexés sur le diffractogramme de l'échantillon CaLa correspondent également à la phase apatite.

Bien que la dévitrification des verres de la série alcterLa soit très faible lors du refroidissement lent de la fonte, le traitement thermique de nucléation–croissance conduit à une nette augmentation du taux de cristallisation :

- Pour le verre MgLa deux des phases cristallines observées sont communes avec le verre MgNd (phases X1 et X2). On note toutefois un déplacement des pics de diffraction de ces phases vers les bas angles lorsque Nd est remplacé par La, ce qui montre que ces deux phases incorporent des terres rares (Nd ou La). Une troisième phase qui n'apparaissait pas pour le verre au néodyme (figure 34) apparaît à présent pour le verre au lanthane (figure 44). Cette phase a pu être identifiée par comparaison du diffractogramme aux fiches JCPDS et correspond à un silicate de lanthane de formule $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Sur les clichés MEB (annexe 2) deux types de cristaux peuvent être distingués. La troisième phase est plus difficile à repérer.
- Le verre CaLa est le seul verre de la série alcterLa qui conduise à l'apparition d'une seule phase cristalline, l'apatite (figure 44).
- Ensuite, lorsque la taille de l'ion alcalino-terreux augmente (de Sr^{2+} à Ba^{2+}), on assiste à la disparition progressive de la phase apatite, en accord avec la série au néodyme. D'après les clichés MEB, celle-ci cristallise en surface pour le verre SrLa et n'apparaît plus dans le verre BaLa. Deux autres phases (X1 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), également présentes dans le verre MgLa, se forment

au sein des verres SrLa et BaLa. Notons que les pics de diffraction associés à ces deux phases (figure 44) ne se déplacent pas avec le changement de nature de l'ion alcalino-terreux ce qui indique que ces phases ne contiennent pas ce type d'ion (ce qui est vérifié pour le silicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

- En conclusion, en terme de nature de phase cristalline, seul le verre CaLa a un comportement semblable à son homologue au néodyme (cristallisation de l'unique phase apatite). Pour les autres verres, le remplacement du néodyme par le lanthane a un impact non négligeable puisque d'autres phases cristallines se développent.

Série alcLa

La figure 45 présente les photos des plots de verre de la série alcLa (coupe transversale) ayant subi le traitement thermique de nucléation-croissance.

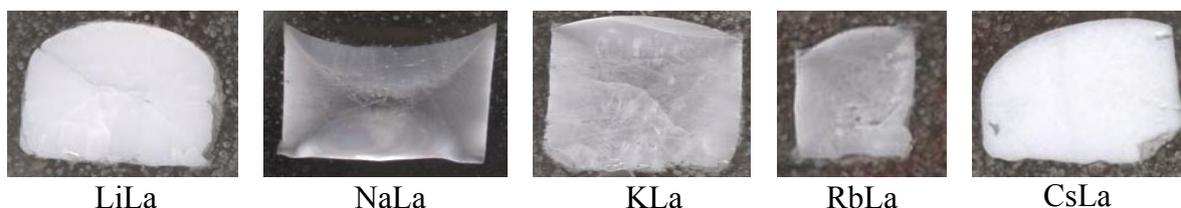


Figure 45: Photos des verres de la série alcLa ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à $(T_g+20^\circ\text{C})$ et de croissance de 30h à T_c .

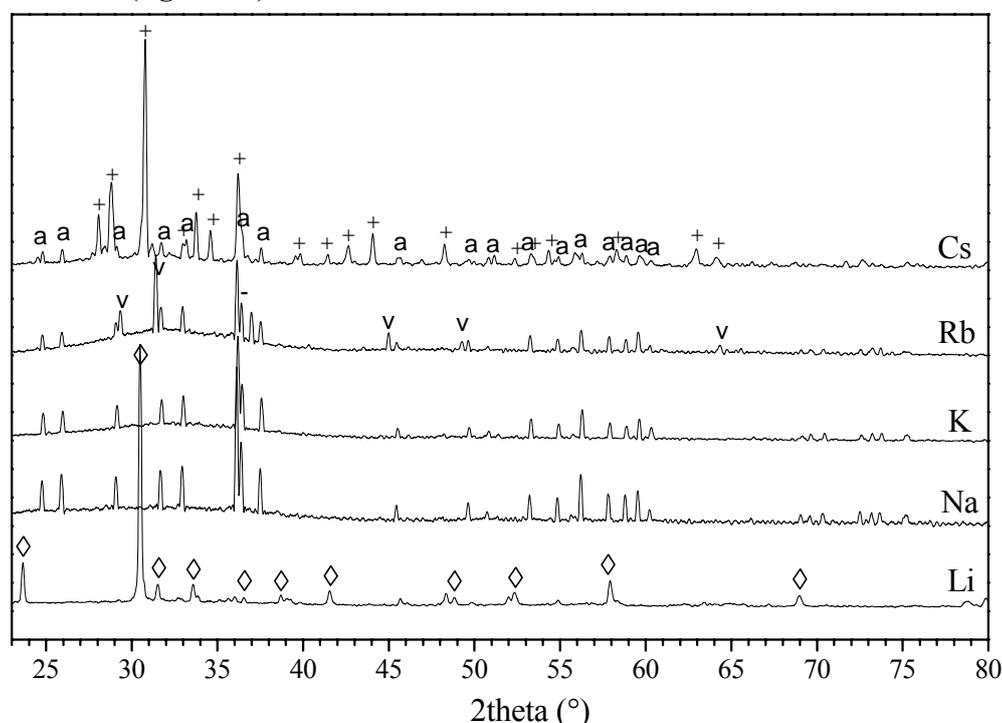


Figure 46: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série alcLa ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à $(T_g+20^\circ\text{C})$ et de croissance de 30h à T_c . (V) : X3, (-) X4, (+) : phases X5, X6 et X7, (◇) : phases X8, X9 et X10, (a) : apatite. Les pics de diffraction non indexés correspondent également à la phase apatite.

Les verres de la série alcLa ayant subi un traitement thermique de nucléation-croissance conduisent globalement à un comportement semblable aux verres au néodyme, en terme de nature de phases cristallines. La différence majeure s'observe pour le verre LiLa qui ne contient cette fois-ci ni apatite ni cristobalite d'après le diffractogramme (figure 46). Sur le cliché MEB (annexe 2), trois phases cristallines sont clairement identifiables (X8, X9 et X10) pour cet échantillon. La différence de comportement provient vraisemblablement de l'erreur sur la température de cristallisation du verre LiNd (1060°C au lieu de 798°C) alors que le verre LiLa a bien subi la croissance à la température de 791°C.

Ainsi, la substitution du néodyme par le lanthane dans la composition du verre A entraîne une baisse globale de la cristallisation de la phase apatite en ce qui concerne le refroidissement lent. Pour le traitement thermique de nucléation-croissance, l'effet majeur observé lors du remplacement du néodyme par le lanthane concerne l'apparition d'une nouvelle phase riche en lanthane : le silicate de lanthane $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

IV.4. Discussion

L'étude de la série de verres alcterNd a mis en évidence au travers des deux traitements thermiques effectués un effet très important de la nature de l'ion alcalino-terreux sur la tendance des verres à la cristallisation sous forme d'apatite:

-en refroidissement lent depuis l'état fondu, la phase apatite n'est observée que pour l'échantillon au calcium.

-le traitement thermique de nucléation et croissance permet de forcer la cristallisation de la phase apatite par rapport au refroidissement lent mais cependant on observe une nette diminution du taux de cristallisation, du calcium au baryum, qui se traduit par une diminution de l'épaisseur de la couche de cristallisation en surface (ce qui confirme les résultats du chapitre 4 concernant la nature hétérogène de la cristallisation de la phase apatite).

Ces résultats mettent en évidence une tendance à la cristallisation nettement plus forte pour l'échantillon contenant à la fois le néodyme et le calcium. L'ion Mg^{2+} , qui se différencie des autres ions alcalino-terreux de part sa force de champ beaucoup plus forte, conduit à un comportement très différent en cristallisation puisque la phase apatite n'est jamais observée pour cet ion (alors que la phase $\text{Mg}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ existe dans la littérature [24]).

L'effet très important de la nature de l'ion alcalino-terreux sur le comportement en cristallisation du verre peut se comprendre d'une part du fait que les ions alcalino-terreux sont des éléments constitutifs de la phase apatite et d'autre part du fait que les ions alcalino-terreux partagent les mêmes sites que la terre rare au sein de la structure cristalline de la phase apatite (chapitre 2 §II.1.). La figure 47 permet de comparer les rayons ioniques des différents ions alcalino-terreux, alcalins et terres rares rencontrés dans cette étude pour les deux coordinences 7 et 9 caractérisant

respectivement les sites 6h et 4f au sein de l'apatite $M'_2RE_8(SiO_4)_6O_2$. On observe que les ions Ca^{2+} et Nd^{3+} possèdent des rayons ioniques très proches. Le fait de changer la nature de l'ion alcalino-terreux, du calcium au baryum, provoque un creusement de l'écart entre les rayons ioniques qui peut conduire à une baisse de stabilité de cette phase cristalline.

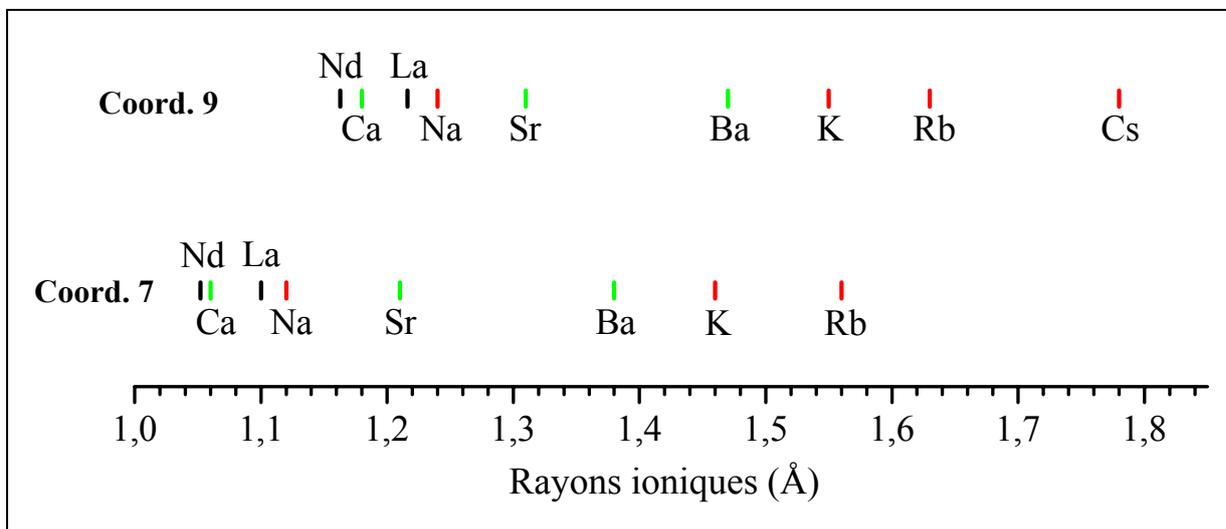


Figure 47: Comparaison des rayons ioniques des différents ions alcalins et alcalino-terreux à ceux des ions Nd^{3+} et La^{3+} pour les coordinances 7 et 9 [2]. Les rayons ioniques des ions Li^+ et Mg^{2+} en coordinance 7 et 9 n'ont pas pu être trouvés. Pour indication le rayon ionique de l'ion Li^+ en coordinance 8 vaut 0,92 Å et celui de l'ion Mg^{2+} en coordinance 8 vaut 0,89 Å.

Du point de vue de l'application envisagée, il est important de souligner qu'il n'est pas attendu, par la présence simultanée d'autres ions alcalino-terreux (Sr^{2+} et Ba^{2+}) au sein du verre complet, une augmentation de la tendance à la cristallisation par rapport au verre purement calcique.

Concernant la substitution du sodium par d'autres ions alcalins, il ne semble pas au travers des résultats obtenus (refroidissement lent et traitement de nucléation et croissance) que la nature de l'ion alcalin ait un gros impact direct sur la tendance de l'apatite à cristalliser (en particulier entre Na, K et Rb). Quand on observe des modifications (pour Li et Cs en particulier) cela traduit plutôt un effet indirect traduisant la tendance de l'alcalin à se séparer plus fortement du réseau silicaté (c'est le cas par exemple de Li^+) ou à former d'autres phases incorporant de manière significative l'ion alcalin (c'est le cas par exemple de la pollucite pour Cs^+). Le faible effet de la nature des ions alcalins (comparé à celui des ions alcalino-terreux) sur la cristallisation de la phase apatite est en accord avec le fait que dans nos verres, l'apatite n'incorpore jamais d'ions alcalins : c'est uniquement l'apatite calcique $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (RE=Nd, La) qui est observée bien que les apatites $MRE_9(SiO_4)_6O_2$ (M=Li, Na, K) existent dans la littérature [24,25].

Enfin, le remplacement des ions néodyme par les ions lanthane met en évidence un effet direct de la terre rare sur la tendance à la cristallisation des verres. Ceci est en accord avec le fait que la terre rare est un élément majeur dans la composition de cette phase. Par ailleurs, un autre résultat important concerne l'apparition d'un silicate de lanthane. En effet, pour les compositions ne conduisant pas à la cristallisation d'apatite ($M'=Mg, Ba$) ainsi que dans lesquels celle-ci cristallise peu ($M'=Sr$), on observe que les ions La^{3+} cristallisent dans une autre phase $La_2Si_2O_7$. On noté également que pour les verres de la série alcLa contenant tous du calcium et conduisant donc tous à la formation d'apatite (excepté pour le verre LiLa), cette phase n'est jamais observée. Signalons également que cette phase n'a jamais été observée pour les verres contenant du néodyme.

V. Conclusion du chapitre 5

Cette étude a permis de mettre en évidence des rôles bien distincts pour les ions alcalins ($Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) et alcalino-terreux ($Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) au sein de la composition vitreuse étudiée (verre A).

Contrairement aux ions alcalino-terreux, les ions alcalins exercent une forte influence sur les propriétés macroscopiques du verre (température de transition vitreuse, volume molaire). Augmenter la force de champ de l'ion alcalin (de Cs^+ à Li^+) contribue ainsi à diminuer le volume molaire en oxygène des verres, à diminuer leur température de transition vitreuse (d'environ $157^\circ C$) et également à diminuer la température de cristallisation déterminée par ATD. Les évolutions observées ne peuvent pas s'expliquer uniquement par la concentration plus élevée des ions alcalins par rapports à celle des ions alcalino-terreux au sein du verre A. Elles mettent en évidence une différence de rôle structural.

En ce qui concerne l'impact des ions alcalins et alcalino-terreux sur le réseau aluminoborosilicaté étudié par spectroscopie RMN ($^{27}Al, ^{11}B, ^{23}Na$) et Raman, de nombreux effets ont pu être identifiés :

-Il a ainsi été montré que pour la composition de verre considérée dans ce travail, les ions alcalino-terreux ne contribuent de manière significative pas à la compensation de charge des entités $[AlO_4]^-$. Soulignons que pour d'autres compositions de verre, nous n'excluons pas la possibilité de compensation de charge par un ion alcalino-terreux comme c'est le cas par exemple au sein de la série $CaNaLax$ pour de fortes teneurs en calcium (cf chapitre 4).

-La substitution des ions alcalin ou alcalino-terreux modifie la spéciation du bore. Cependant, les évolutions observées sont assez difficiles à interpréter puisqu'elles ne semblent pas directement reliées à la variation de la force de champ des ions compensateurs des unités $[BO_4]^-$ (des

évolutions antagonistes du rapport BO_3/BO_4 sont ainsi observées entre les alcalins et les alcalino-terreux).

-En ce qui concerne l'environnement du sodium, une légère variation de la distance Na-O a pu être mise en évidence par RMN ^{23}Na en changeant la nature de l'ion alcalino-terreux. Il a été montré que cet allongement de liaison est essentiellement piloté par l'augmentation de la force de champ des ions alcalino-terreux au voisinage des atomes d'oxygène non pontants, plus que par la variation de la spéciation du bore.

Au niveau de l'effet sur la cristallisation, de grandes disparités de comportement s'observent entre les deux séries de verre. La simulation du refroidissement lent de la fonte par descente lente en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis $T=1350^\circ\text{C}$ montre que seul le calcium conduit à une cristallisation significative d'apatite pour la série alcterNd à alcalino-terreux variable (une phase secondaire X1 apparaît avec le magnésium, élément absent du verre complet). Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'incorporation de strontium et de baryum n'entraîne pas d'augmentation du taux de cristallisation du verre A. Contrairement aux ions alcalino-terreux, le changement de nature des ions alcalins a peu d'impact sur la nature de la cristallisation de la phase apatite. On observe seulement l'apparition de phases secondaires pour le lithium (apparition de cristobalite due à l'intervention d'une séparation de phase lors du refroidissement lent) et le césium (apparition de pollucite $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$). Quelque soit la nature de l'ion alcalin introduit dans la composition du verre, la phase apatite qui se forme demeure de nature calcique (nous n'observons pas d'incorporation d'ions alcalins dans la structure apatite). Cependant, bien que les ions alcalins ne soient pas incorporés dans la phase apatite, ces ions ont une influence indirecte sur la formation de cette phase par la modification de la température de cristallisation, vraisemblablement due à des facteurs cinétiques (variation de la viscosité du liquide surfondu).

La substitution du néodyme par le lanthane dans ces verres a également un impact important sur le comportement cristallisation. Pour les verres de la série alcterLa à alcalino-terreux variable, la cristallisation est fortement réduite. Par contre, pour les verres de la série alcLa à alcalin variable, bien que l'incorporation de lanthane diminue l'intensité de la cristallisation de la phase apatite, la présence de lanthane semble n'avoir que peu d'impact sur la formation des phases secondaires (cristobalite et pollucite) qui ne contiennent pas de terre rare dans leur composition.

Le traitement thermique de nucléation et croissance, réalisé pour mieux étudier la cristallisation de la phase apatite, confirme la nature fortement hétérogène de la nucléation de cette phase. Quelque soit la nature de l'alcalin ou de l'alcalino-terreux présent dans la composition du verre, ce traitement thermique a également permis de mettre en évidence un certain nombre de phases cristallines secondaires, non présentes au sein des verres ayant subi une descente lente en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ et qui ne sont donc pas susceptibles d'apparaître lors du refroidissement lent de la fonte.

Références bibliographiques :

- ¹ F. Bart, S. Sounilhac, J.L. Dussossoy, A. Bonnetier, C. Fillet, *Ceram. Trans.*, **116** (2001) 353-360
- ² R.D. Schannon, *Acta Cryst.*, A32, (1976) 751-755
- ³ G.E. Brown, F. Farges, G. Calas, *Rev. Mineral.*, **32** (1995) 317-410
- ⁴ O. Mazurin, *Handbook of Glass Data*, (1985) 231
- ⁵ G.H. Frischat, *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*, 160.
- ⁶ H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991) 53-64
- ⁷ H. Scholze, «*Le verre. Nature, structure et propriétés.*», Institut du verre, Paris (1980).
- ⁸ D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chem. Geol.*, **229**, 1-3 (2006) 173-185
- ⁹ P. J. Dirken, G. H. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, *Sol. State. Nucl. Mag. Res.*, **5** (1995) 189-200
- ¹⁰ H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **331** (2003) 128-136.
- ¹¹ J. Zhong, P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **111** (1989) 67-76
- ¹² P.J. Bray, dans *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts*, Ed. A.C. Wright, S.A. Feller, A.C. Hannon, Alden Press, Oxford (1997) 1-20.
- ¹³ H. Maekawa, T. Nakao, S. Shimokawa, T. Yokokawa, *Phys. Chem. Miner.*, **24** (1) (1997) 53-65
- ¹⁴ F. Angeli, J.M. Delaye, T. Charpentier, J.C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, *J. Non-Cryst. Solids*, **276** (2000) 132-134
- ¹⁵ F. Angeli, Thèse de doctorat de l'Université Paris VII, Structure et réactivité aqueuse des verres silicatés. Apport de la résonance magnétique nucléaire haute-résolution (2000)
- ¹⁶ D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A-M. Flank, *J. Non-Cryst. Solids*, **323** (2003) 207-213
- ¹⁷ T. Yano, S. Shibata, T. Maehara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (1) (2006) 89-95
- ¹⁸ I. Bardez, Thèse de doctorat 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 (2004)
- ¹⁹ K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids*, **176** (1994) 237-246
- ²⁰ K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H.P. Fritzer, S. Arafa, *J. Non-Cryst. Solids*, **231** (1998) 189-199
- ²¹ A.A. Dymnikov, A.K. Przhhevuskii, *J. Non-Cryst. Solids*, **215** (1997) 83-95
- ²² I. Bardez, D. Caurant, J.L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet, *Nucl. Sci. Eng.*, **153** (2006) 272-284.
- ²³ J.A. Fahey, X.J. Weber, F.J. Rotella, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985) 145-158
- ²⁴ J. Felsche, *J. Solid State Chem.*, **5** (1972) 266-275.
- ²⁵ D.Y. Pushcharovskii, G.I. Dorokhova, E.A. Pobedimskaya, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **242** (1978) 835.

Chapitre 6. Influence de la nature de la terre rare

I. CARACTERISATIONS MACROSCOPIQUES	205
I.1. Particularités de synthèse.....	205
I.2. Densité.....	206
I.3. Température de transition vitreuse	207
II. STRUCTURE DU RESEAU VITREUX.....	208
II.1. Spectroscopie RMN	208
II.1.1. RMN ²⁷ Al	208
II.1.2. RMN ¹¹ B	209
II.1.3. RMN ²³ Na	211
II.2. Spectroscopie Raman	213
II.3. Conclusion.....	215
III. ENVIRONNEMENT DU NEODYME PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION OPTIQUE DANS LES VERRES DE LA SERIE TR	215
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN CRISTALLISATION	217
IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C).....	217
IV.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance sur échantillons massifs.....	220
IV.3. Traitement thermique de nucléation et de croissance sur poudres	224
IV.4. Discussion.....	225
V. CONCLUSION DU CHAPITRE 6	227

Chapitre 6. Influence de la nature de la terre rare

L'étude de l'influence du rapport Ca/Na (chapitre 4) a mis en évidence un effet important de la substitution du néodyme par du lanthane sur le comportement en cristallisation des verres de cette série. Or pour les études structurales, nous avons jusqu'alors fait l'hypothèse que le néodyme et le lanthane avaient un rôle équivalent en raison de leur proximité dans la série des lanthanides, ce qui permettait de transférer les résultats de RMN des verres de la série CaNaLax aux verres de la série CaNaNdx. Il est donc tout à fait légitime de nous s'interroger plus en détails sur l'impact d'un changement de nature de la terre rare au niveau structural. Par ailleurs, en ce qui concerne l'application envisagée ici, comme les solutions de déchets contiennent quasiment l'ensemble du spectre des lanthanides (cf chapitre 1) que nous avons jusqu'alors simulés totalement par le néodyme (ou le lanthane) dans nos compositions de verres, il convient de s'intéresser à l'impact potentiel de ces autres lanthanides à la fois sur les propriétés physiques du verre (tendance à la cristallisation, densité, température de transition vitreuse) et sur la structure du réseau vitreux. Dans ce chapitre, nous avons donc étudié des verres de même composition que le verre A (série TR) mais dans lesquels le néodyme a été substitué quasi totalement par une autre terre rare trivalente (choisie parmi : La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb, Lu). Signalons que les terres rares Er, Yb et Lu ne sont pas présentes dans les déchets (chapitre 1 §III.2.). Nous avons cependant choisi d'étendre le sujet en étudiant une série TR plus large. Précisons également que le cérium, qui constitue une des terres rares les plus abondantes dans les déchets (avec Nd, La et Pr), n'a pas été étudié dans cette série en raison de la possibilité d'obtenir une proportion importante de cérium tétravalent dans les conditions d'élaboration sous air retenues [1,2], et pouvant conduire à la cristallisation de CeO₂. L'effet de la substitution de la terre rare sur la structure du réseau vitreux a été suivi principalement par les spectroscopies RMN et Raman. Nous étudierons également dans ce chapitre l'impact du changement de nature de la terre rare sur le comportement en cristallisation.

I. Caractérisations macroscopiques

I.1. Particularités de synthèse

Tous les verres de cette série ont été élaborés selon le protocole déjà exposé au chapitre 3 §II.1.2. Précisons que contrairement à tous les autres oxydes de terre rare introduits dans le mélange vitrifiable sous la forme TR₂O₃, le praséodyme a été introduit sous la forme Pr₆O₁₁. Aucun problème de synthèse n'est à signaler et tous les verres obtenus sont parfaitement

transparents. Les compositions expérimentales mesurées, figurant en annexe 1, sont conformes aux compositions théoriques.

En ce qui concerne le verre Eu, nous savons que dans les verres ce lanthanide peut se présenter sous les deux degrés d'oxydation +II et +III. L'ion Gd^{3+} possède la même configuration électronique que l'ion Eu^{2+} et fournit donc le même signal RPE. Ceci permet alors de doser par RPE la proportion de Eu^{2+} présente au sein du verre Eu par comparaison du signal RPE fournit par ce verre à celui du verre Gd dont on connaît parfaitement la proportion d'ions Gd^{3+} . Nos analyses montrent que la proportion d'euporium divalent est très faible dans le verre Eu (<1%).

I.2. Densité

La figure 1a présente l'évolution de la densité des échantillons lorsque l'on change la nature de la terre rare contenue dans le verre. Mis à part l'yttrium (petite terre rare ne faisant pas partie de la famille des lanthanides), une diminution linéaire de la densité s'observe lorsque le rayon ionique de la terre rare augmente (du lutécium au lanthane). Par ailleurs, le volume molaire en oxygène (figure 1b) reste stable autour de $13,16 \pm 0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui montre qu'un changement de nature de la TR n'entraîne pas de variation significative du volume de verre occupé par une mole d'oxygène. L'effet observé sur la densité provient donc uniquement de la variation de la masse molaire de la terre rare qui évolue de $138,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le lanthane à $174,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le lutécium (la masse molaire de l'yttrium vaut $88,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

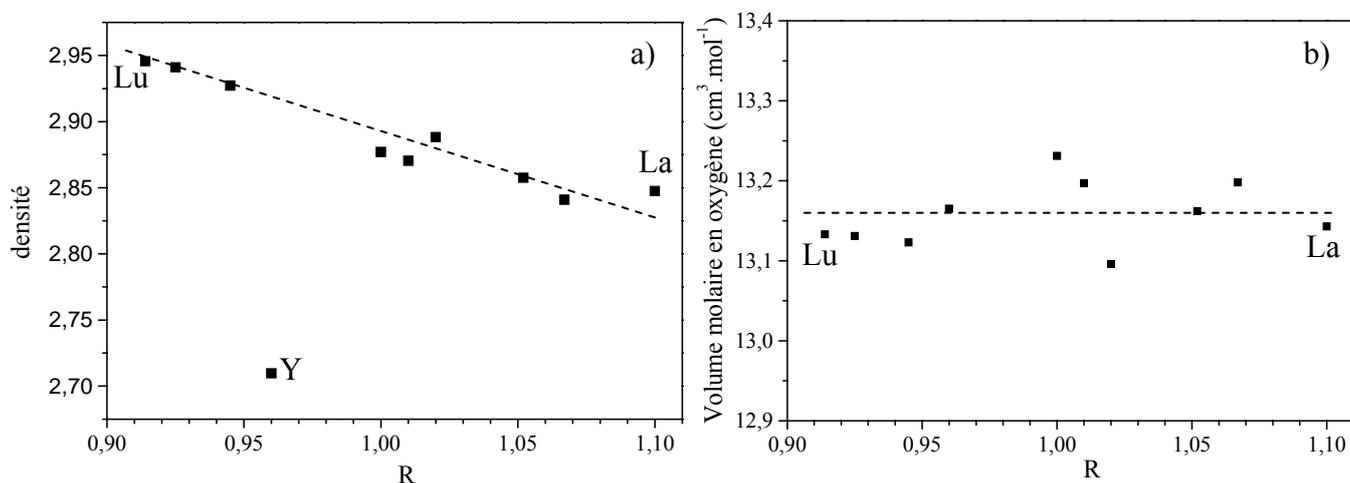


Figure 1: Densités (a) et volumes molaires en oxygène (b) des verres de la série TR en fonction du rayon ionique de la terre rare incorporée dans le verre (en considérant une coordinence 7). Chaque point correspond à une moyenne effectuée sur six mesures consécutives sur le même plot de verre recuit. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux.

I.3. Température de transition vitreuse

L'observation des thermogrammes des verres de la série TR (figure 2), montre que le changement de la nature de la terre rare entraîne seulement une légère variation de T_g . Ainsi, du lanthane au lutécium, une hausse non monotone de T_g d'environ 24°C est observée (figure 3).

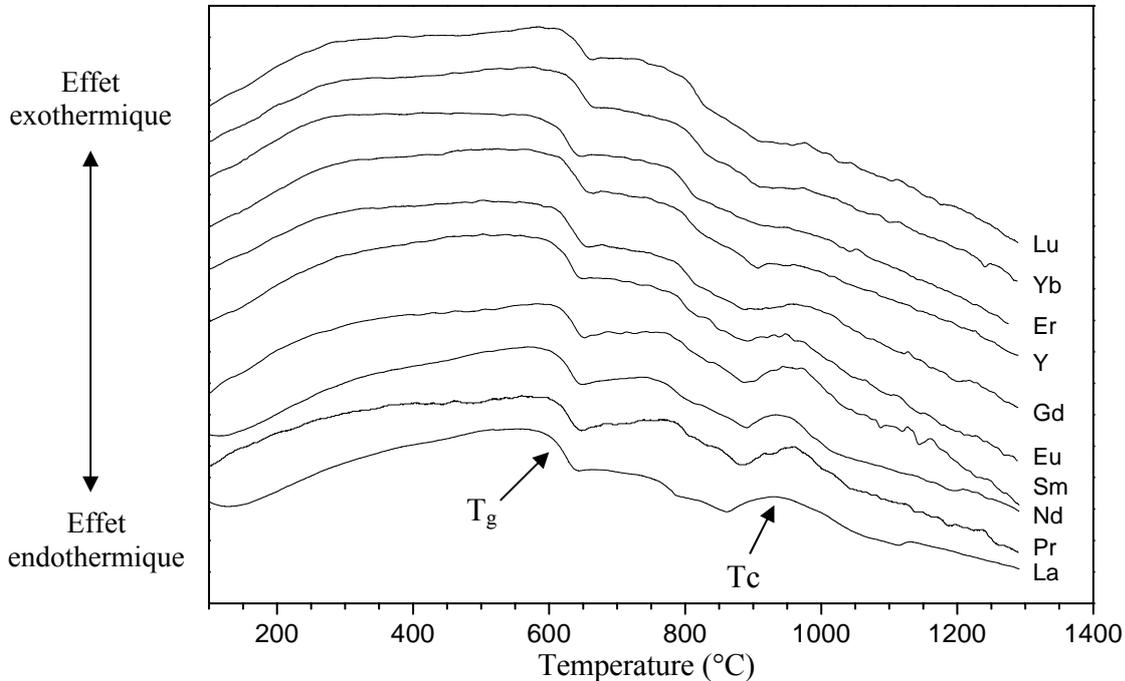


Figure 2: Evolution des thermogrammes des verres de la série TR (granulométrie 80-125 μm , vitesse de chauffe $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Les études menées par I. Bardez [3] ont permis d'établir que, dans le verre A, la terre rare joue le rôle de cation modificateur de réseau et s'insère dans des zones dépolymérisées du réseau vitreux. L'augmentation de T_g observée ici est vraisemblablement due au renforcement de la liaison moyenne entre les cations TR^{3+} et les NBO de leur voisinage lorsque la force de champ de la terre rare augmente (tableau 1), ce qui conduit à une structure plus rigide. En effet, dans le chapitre 4, nous avons vu à partir des résultats EXAFS que les ions Nd^{3+} étaient principalement liés à des NBO en premiers voisins. Notons que les travaux de Shelby [4] mettent en évidence au sein de verres de composition $20\text{TR}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{SiO}_2$ une augmentation de T_g de 860°C pour $\text{TR}=\text{Pr}$ à 910°C pour $\text{TR}=\text{Yb}$.

Les thermogrammes mettent aussi en évidence une évolution de l'intensité du pic de cristallisation (T_c) situé vers 934°C . Ce pic exothermique n'est plus clairement visible (fort élargissement) pour les terres rares de numéro atomique plus élevé que le gadolinium. Cette évolution va dans le sens d'une diminution de la tendance des verres à la cristallisation. Ce point sera étudié plus en détails dans le paragraphe IV. concernant le comportement en cristallisation des verres de la série TR.

TR	Rayon ionique (Å) en coordinence 7	Force de champ	T _g (°C) ± 4
La	1,100	2,48	600
Pr	1,067	2,64	610
Nd	1,052	2,71	609
Sm	1,020	2,88	616
Eu	1,010	2,94	606
Gd	1,000	3,00	607
Y	0,960	3,26	612
Er	0,945	3,36	617
Yb	0,925	3,51	623
Lu	0,914	3,59	624

Tableau 1: Rayons ioniques (coord.7) [5] et force de champs F des terres rares ($F=Z/r^2$ où r est le rayon ionique associé à la coordinence 7) et valeurs de T_g des verres de la série TR (déterminées par ATD).

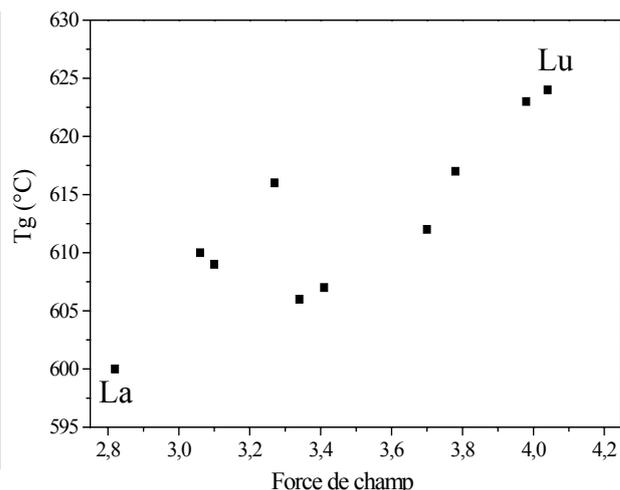


Figure 3: Evolution de la température de transition vitreuse T_g des verres de la série TR en fonction de la force de champ de la terre rare.

II. Structure du réseau vitreux

II.1. Spectroscopie RMN

L'étude RMN (^{27}Al , ^{11}B et ^{23}Na) a porté uniquement sur les verres contenant des terres rares diamagnétiques (i.e. La, Y et Lu). En effet, le paramagnétisme des autres terres rares induit un élargissement des spectres gênant leur interprétation. Nous cherchons à voir ici dans quelle mesure le changement de nature de la terre rare modifie la structure du réseau vitreux.

II.1.1. RMN ^{27}Al

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'évolution de l'environnement de l'aluminium au sein de nos verres. Aucune variation significative des spectres RMN MAS ^{27}Al des verres contenant les ions La^{3+} , Y^{3+} ou Lu^{3+} n'est mise en évidence figure 4. Dans tous les cas, l'aluminium demeure en coordinence quatre, comme cela a été établi pour le verre A, quelque soit la nature de la terre rare incorporée. Les simulations des spectres MAS montrent que le déplacement chimique isotrope diminue très peu et que le couplage quadrupolaire est constant ($C_Q=4,7 \pm 0,1$ MHz). La variation de la force de champ de la terre rare ne semble donc pas avoir d'impact sur les paramètres RMN de l'aluminium. L'environnement de l'aluminium reste donc inchangé dans cette série de verres (compensation préférentielle des unités $[\text{AlO}_4]^-$ par les ions Na^+), ce qui est en accord avec le fait que la terre rare joue uniquement un rôle de modificateur de réseau dans cette composition (il ne semble donc pas y avoir de terre rare dans l'environnement local de l'aluminium, ce qui aurait été le cas si la terre rare avait joué un rôle de compensateur de charge près des entités $[\text{AlO}_4]^-$ comme cela peut être le cas dans les verres

peralumineux). Rappelons de plus que les études d'I. Bardez [1] concernant le verre A avaient montré que le néodyme jouait le rôle de modificateur de réseau quelque soit sa concentration dans le verre A (i.e. jusqu'à 30% massique de Nd_2O_3).

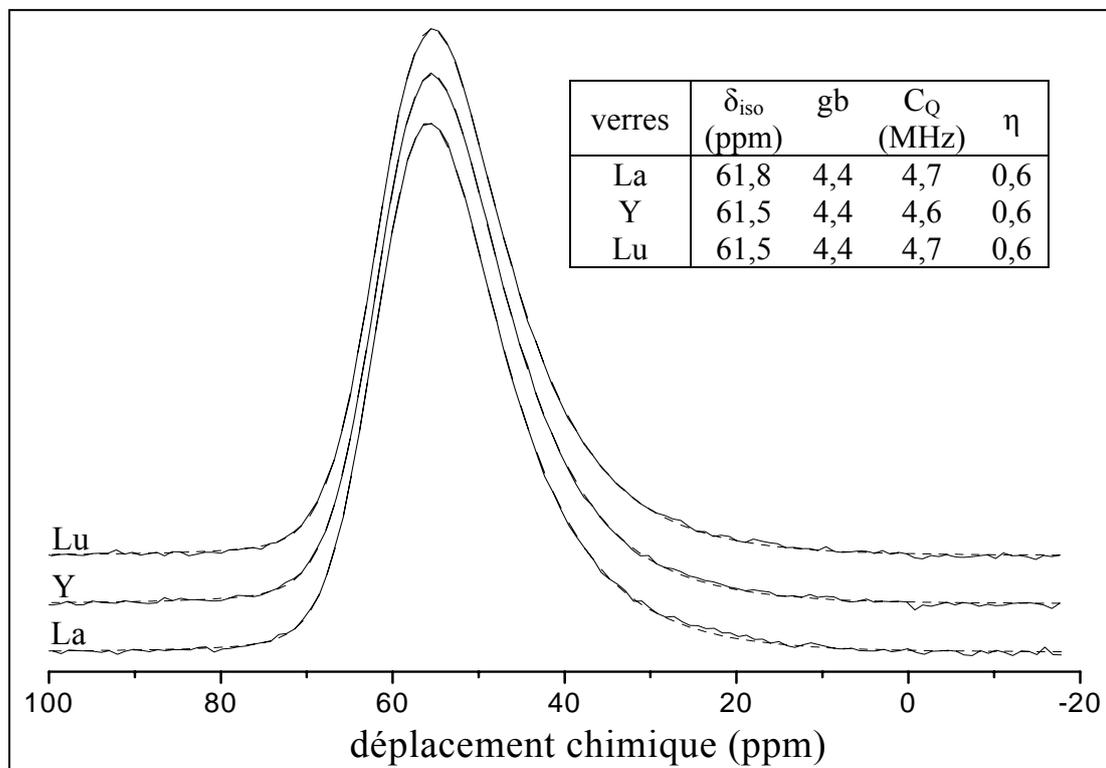


Figure 4: Spectres RMN MAS ^{27}Al expérimentaux (traits continus) et simulés (pointillés) des verres de la série TR (La, Y, Lu). Les spectres ont été normalisés en intensité. Les paramètres RMN extraits à partir de la simulation de ces spectres sont également reportés sur la figure.

II.1.2. RMN ^{11}B

Etudions à présent l'impact du changement de nature de la terre rare sur la spéciation du bore. L'analyse des spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série (figure 5) montre une légère diminution du rapport BO_4/BO_3 avec l'augmentation de la force de champ de la terre rare. Ainsi, du lanthane (41,6% de BO_4) au lutécium (32,9% de BO_4), la proportion relative d'unités $[\text{BO}_4]^-$ diminue de 8,7%. Cependant, comme ces verres contiennent tous 8,94% de B_2O_3 (compositions des verres données au chapitre 3 §II.1.1), c'est donc seulement 0,78% de B_2O_3 sur la composition totale du verre qui change de spéciation lorsque la nature de la terre rare est modifiée. Ceci conduit donc un transfert de 0,78% de Na_2O et/ou CaO dans le réseau silicaté pour jouer un rôle de modificateur ce qui constitue un faible pourcentage par rapport à la quantité totale de Na_2O et CaO présente dans le verre (20,74% molaire).

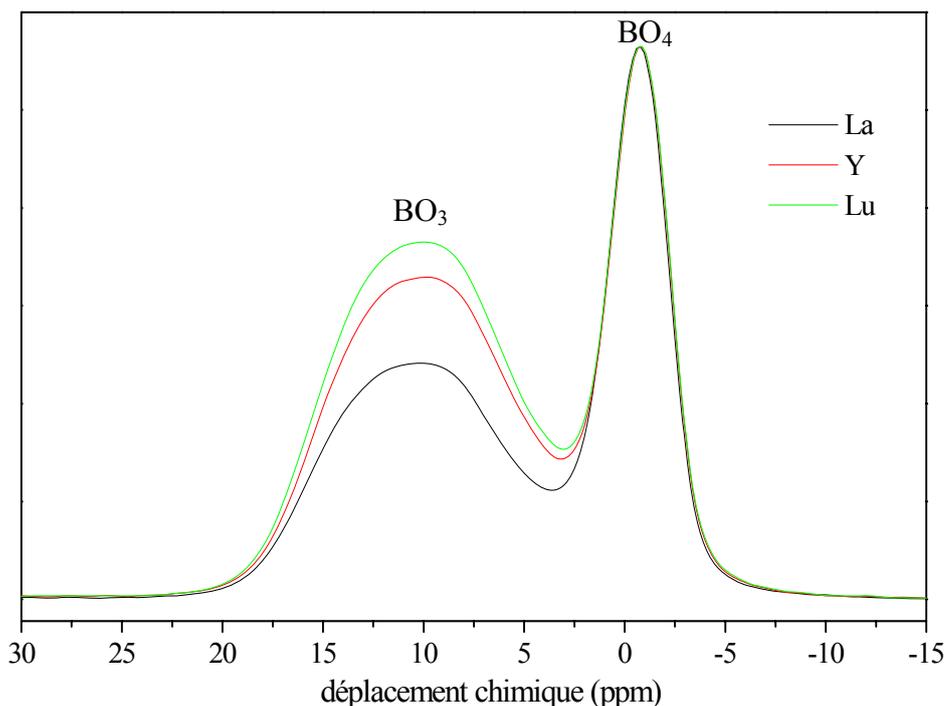


Figure 5: Spectres RMN MAS ^{11}B des verres de la série TR (La, Y, Lu), normalisés à l'intensité de la composante BO_4 .

verres	BO_4				$\text{BO}_3(1)$				$\text{BO}_3(2)$			
	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η
La	41,6	-0,53	0,35	0,6	38,6	17,8	2,5	0,34	19,8	14,0	2,8	0,45
Y	34,6	-0,62	0,35	0,6	48,2	17,6	2,6	0,40	17,2	14,0	2,8	0,49
Lu	32,9	-0,63	0,35	0,6	51,5	17,6	2,6	0,39	15,6	14,0	2,8	0,44

Tableau 2: Pourcentages des différentes espèces du bore et paramètres RMN correspondants extraits par simulation des spectres MAS de la figure 5. Il est rappelé que nous avons utilisé ici pour ces simulations deux composantes BO_3 pour permettre d'obtenir une bonne mesure de la proportion des unités BO_3 et BO_4 (une seule composante BO_3 ne suffit pas).

De plus, aucune variation significative du déplacement chimique isotrope des unités BO_4 n'est relevée (tableau 2) lorsqu'on change la nature de la terre rare. Au chapitre 4, nous avons observé une corrélation entre le déplacement chimique isotrope des unités BO_4 et le rapport Ca/Na au sein des ions compensateurs de charge des entités BO_4 . D'autres effets peuvent faire varier le déplacement chimique isotrope des unités BO_4 tel que la nature des seconds voisins [6,7]. L'absence de variation de δ_{iso} observée ici semble donc indiquer qu'à la fois la proportion relative des ions compensateurs de charge Na^+ et Ca^{2+} autour des unités $[\text{BO}_4]^-$ ne varie pas et que la nature des seconds voisins reste constante lorsque la nature de la terre rare change du lanthane au lutécium.

II.1.3. RMN ^{23}Na

Observons maintenant l'effet de la substitution de la terre rare sur la distribution des ions sodium au sein du réseau vitreux. Les spectres RMN MAS ^{23}Na des verres de la série TR sont reportés dans la figure 6 et les valeurs des paramètres RMN extraits par simulation de ces spectres figurent dans le tableau 3.

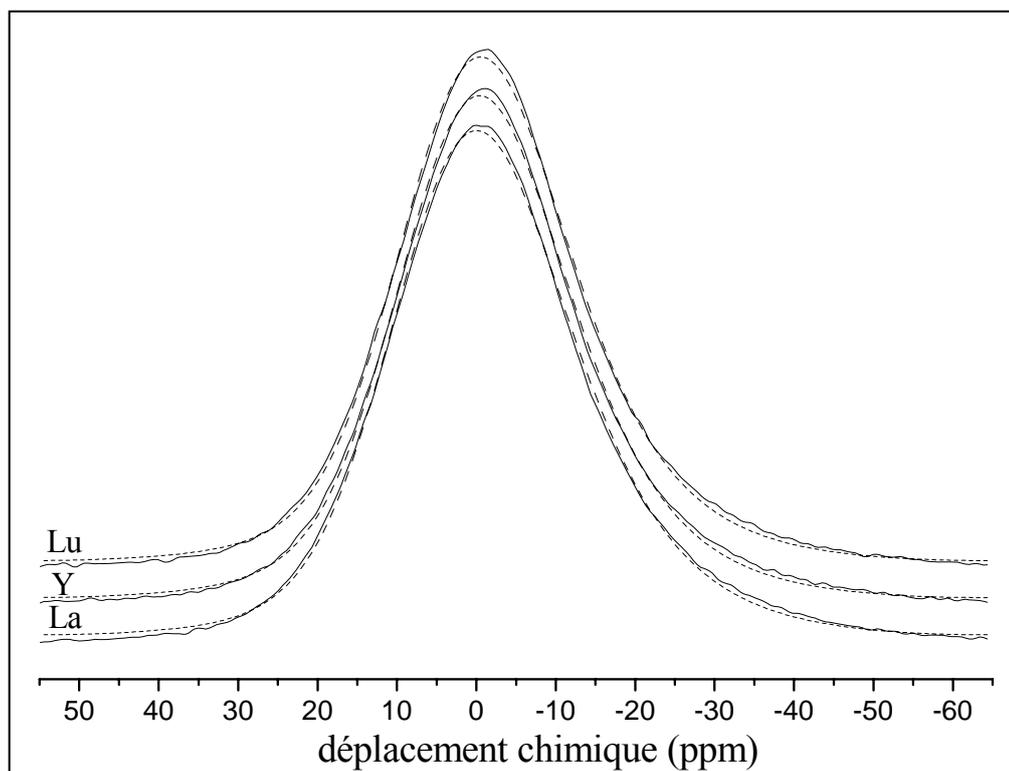


Figure 6: Spectres RMN MAS ^{23}Na normalisés en intensité des verres de la série TR (La, Y, Lu). Les spectres en traits continus correspondent aux spectres expérimentaux et les spectres en pointillés correspondent aux spectres simulés.

verre	δ_{iso} (ppm)	gb	C_Q (MHz)	η	$d(\text{Na-O})$ (Å)
	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$		$\pm 0,01$
La=La16	-7,6	7,9	2,3	0,6	2,68
Y	-8,6	7,6	2,2	0,6	2,69
Lu	-8,6	7,5	2,2	0,6	2,69
La0	-8,0	7,9	2,4	0,6	2,69
La30	-6,7	8,0	2,3	0,6	2,67

Tableau 3: Paramètres RMN du noyau ^{23}Na extraits par simulation des spectres MAS des verres des séries TR et Lax (cette dernière correspond à une série de verres, étudiée par I. Bardez [1], comportant des teneurs variables x (% massique) en lanthane). La distance Na-O moyenne obtenue à partir de δ_{iso} (voir texte) est également présentée. Les incertitudes ont été estimées d'après la dispersion des valeurs obtenues à partir de simulations réalisées sur des spectres du même échantillon CaNaLa30 enregistrés à différents instants dans les mêmes conditions.

Le fait de changer la nature de la terre rare dans le verre A entraîne une légère augmentation de la longueur moyenne de la liaison Na-O (tableau 3). Deux contributions à la variation de la longueur de liaison Na-O peuvent intervenir :

- Le changement de spéciation du bore mise en évidence dans le paragraphe précédent (transformation d'unités BO_4 en unités BO_3 de La à Lu) entraîne un transfert d'une fraction des ions Na^+ d'une position de compensateur de charge des unités $[\text{BO}_4]^-$ vers une position de modificateur autour des NBO. Ceci s'accompagne d'une diminution de la distance Na-O de La à Lu étant donné que pour un ion sodium purement modificateur de réseau (compensant la charge d'un NBO) la distance moyenne Na-O est plus courte que pour un ion sodium compensateur de charge de BO_4^- . Cependant, compte tenu de l'importante teneur en Na_2O de ces verres (14,4% molaire), on s'attend à ce que ce transfert d'ions sodium ait un impact minime puisque les 0,78% maximum de Na_2O transférés ne représente qu'environ 5% de la quantité totale de Na_2O dans le verre.
- Au voisinage des NBO l'augmentation de la force de champ des ions TR^{3+} doit entraîner une augmentation de la distance Na-O (figure 7).

Il y a donc compétition de ces deux effets antagonistes, mais au final la distance Na-O augmente légèrement de La à Lu donc on en déduit que l'effet de l'augmentation de la force de champ des ions TR^{3+} auprès des NBO est prédominant.

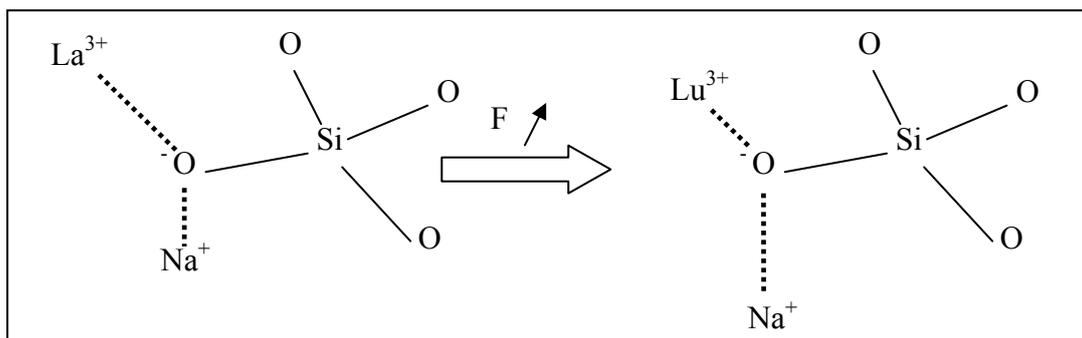


Figure 7: Représentation schématique de l'effet d'une augmentation de la force de champ F de l'ion TR^{3+} sur la distance Na-O de la fraction des ions Na^+ qui compensent les NBO.

Effet de teneurs croissantes en terres rares sur la distribution des ions sodium

Dans le même ordre d'idée, nous avons cherché à analyser l'impact de teneurs croissantes en terres rares (ici le lanthane) sur l'évolution de la distribution des ions Na^+ au sein du réseau vitreux. Pour cela, nous avons étudié par RMN MAS ^{23}Na des verres contenant différentes teneurs en lanthane (verres déjà étudiés par I. Bardez [1] par spectroscopie RMN ^{11}B , ^{27}Al et ^{29}Si). Ces verres seront nommés Lax ou x représente la teneur massique en terre rare (x=0 ; 16; 30). Avec ces notations, les verres La16 correspond au verre A. Les paramètres RMN du sodium de ces verres sont également reportés dans le tableau 3.

Les résultats d'analyse montrent qu'au sein de ces verres, la distance moyenne Na-O diminue avec l'augmentation de la teneur en terre rare. L'étude RMN ^{11}B de ces verres (cf travaux de thèse d'I. Bardez) avait montré que l'augmentation de la teneur en terre rare entraînait une chute de la proportion des unités $[\text{BO}_4]^-$ de 58% pour La0 à 20% pour La30. Ces valeurs ont été revisitées par nos soins en enregistrant des spectres RMN ^{11}B à plus haut champ (11,75T au lieu de 9,4T) : nous obtenons une proportion relative d'unités $[\text{BO}_4]^-$ de 59,0% pour La0 et de 28,0% pour La30. Ainsi, nous observons que la diminution de la distance moyenne Na-O avec l'accroissement de la teneur en terre rare est due au changement de spéciation du bore au sein du verre (transfert d'une fraction des ions Na^+ d'une position de compensateur de charge des unités $[\text{BO}_4]^-$ vers une position de modificateur autour des NBO). Ceci confirme qu'en s'insérant dans les zones silicatées du réseau vitreux, les ions TR^{3+} mobilisent une proportion assez importante d'ions modificateurs.

II.2. Spectroscopie Raman

Nous allons à présent étudier l'impact de la nature de la terre rare sur le réseau silicaté par spectroscopie Raman. Les spectres Raman des verres de la série TR sont présentés figure 8.

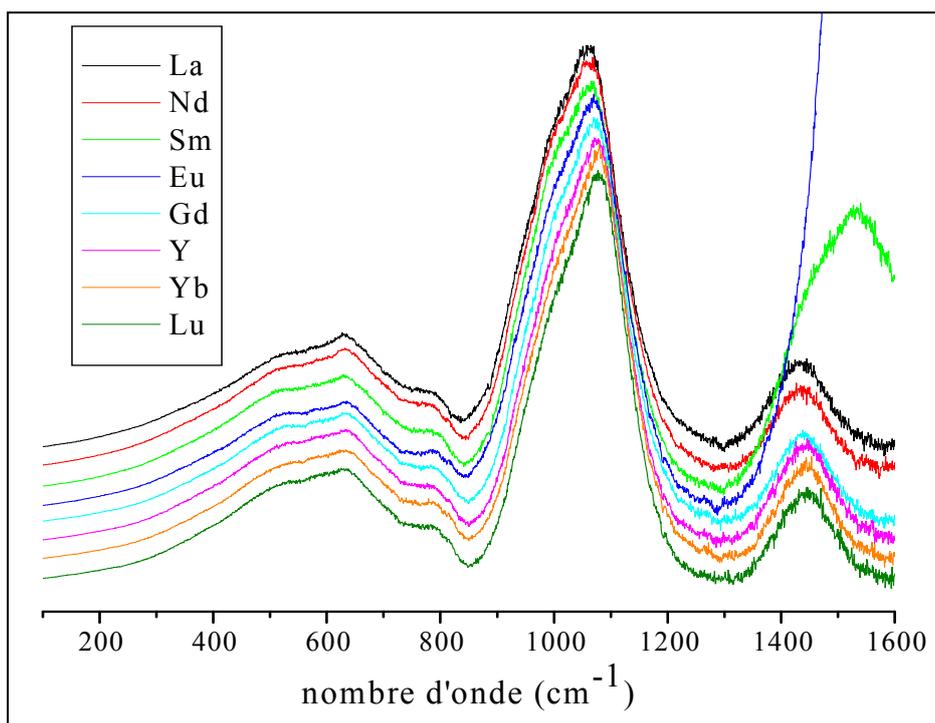


Figure 8: Spectres Raman des verres de la série alcterNd après correction du facteur de Long et de la ligne de base ($\lambda=488$ nm). Les verres Pr et Er ne figurent pas dans cette figure car des phénomènes de fluorescence responsables de l'apparition de bandes parasites sur les spectres gênent la comparaison avec les spectres des autres verres de la série TR. Pour les verres Sm et Eu, on observe également des bandes parasites de fluorescence, cependant moins gênantes car situées à plus hautes énergies.

La comparaison de ces spectres montre que le réseau silicaté est peu affecté par un changement de nature de la terre rare. L'impact le plus significatif sur le spectre apparaît au niveau de la région $[850-1300\text{cm}^{-1}]$ correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons T-O (T=Al, O) au sein des tétraèdres TO_4 . Pour mieux pouvoir observer la variation de l'allure du massif, la figure 9 présente un grossissement de cette zone. Il apparaît que les spectres Raman des trois premiers verres de la série (La, Nd et Sm) sont superposables. Une variation progressive de l'allure des spectres apparaît ensuite pour les verres Eu, Gd, et Yb. Enfin, les spectres des deux derniers verres de la série (Yb et Lu) sont également superposables. Ainsi, du lanthane au lutécium, un léger déplacement de la bande de vibration des tétraèdres TO_4 (T=Al, Si) de 18 cm^{-1} vers les hautes énergies est mesuré. Ellison et Hess [8] ont également observé, dans des verres $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-TR}_2\text{O}_3$ contenant 5% molaire d'oxydes de terres rares, un déplacement d'environ 14 cm^{-1} vers les hautes énergies du lanthane à l'ytterbium. Le modèle classique invoqué pour déterminer l'évolution de l'énergie de vibration des liaisons Si-NBO au sein des tétraèdres SiO_4 (qui permet notamment de montrer que les vibrations Si-NBO vibrent à plus basse énergie lorsque le NBO est proche d'une terre rare que lorsqu'il est proche d'un ion modificateur alcalin ou alcalino-terreux) ne permet pas d'expliquer le sens de déplacement observé de la bande Raman. En effet, en considérant une augmentation de la force de champ de la terre rare, on s'attendrait plutôt à un déplacement de la bande Raman vers les basses énergies (la vibration Si-NBO devenant moins forte du fait de l'accroissement de la force de la liaison TR-NBO). Il semble qu'aucune explication satisfaisante de ce phénomène ne soit donnée dans la littérature.

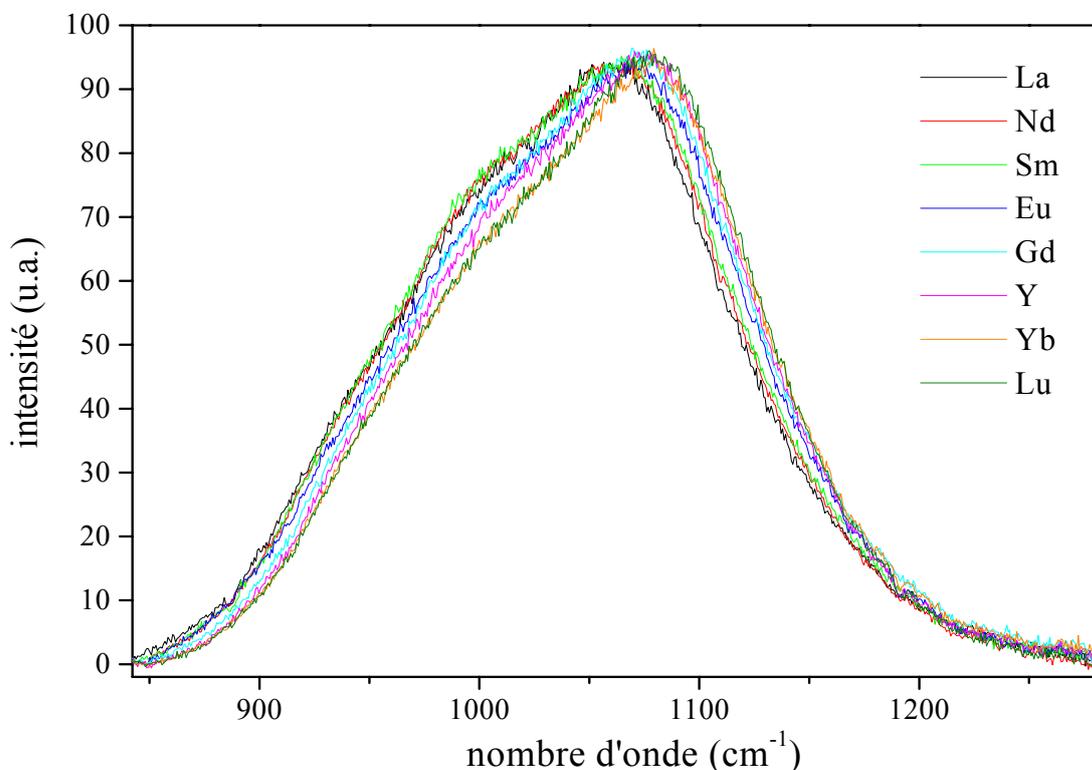


Figure 9: Spectres Raman des verres de la série TR dans la zone des hautes fréquences ($800-1250\text{cm}^{-1}$) après correction du facteur de Long et de la ligne de base, puis normalisation ($\lambda=488\text{ nm}$).

II.3. Conclusion

L'ensemble des études RMN et Raman effectuées sur les verres de la série TR montre que le changement de nature de la terre rare a relativement peu d'effet sur la structure du réseau vitreux. Quelque soit la nature de la terre rare incorporée dans le verre, l'aluminium demeure toujours en coordinence 4 et sa compensation de charge reste essentiellement assurée par les ions Na^+ . Ainsi, dans ces verres la terre rare ne compense pas les entités $[\text{AlO}_4]^-$. En ce qui concerne le bore, le changement de nature de la terre rare entraîne juste une légère transformation des unités $[\text{BO}_4]^-$ en unités BO_3 de La à Lu. Aucune variation supplémentaire de l'environnement du bore n'a pu être mise en évidence (pas de variation du rapport Ca/Na parmi les ions compensateurs de charge des unités $[\text{BO}_4]^-$, pas de changement de la nature des seconds voisins silicium). Pour le sodium, l'absence de variation de la distance moyenne Na-O au sein des verres de la série TR semble provenir de l'action de deux effets antagonistes : d'une part l'augmentation de la force de champ des ions TR^{3+} conduit à une augmentation de la longueur de liaison Na-O au voisinage des NBO et d'autre part la diminution de la proportion relative d'ion Na^+ en position de compensateur de charge des unités $[\text{BO}_4]^-$, du fait de la transformation d'une fraction des unités $[\text{BO}_4]^-$ en BO_3 de La à Lu, joue en faveur d'une diminution de la longueur moyenne Na-O. Enfin, la spectroscopie Raman montre que le changement de nature de la terre rare au sein des verres de la série TR modifie peu les proportions des différentes unités $\text{SiO}_4 \text{Q}^n$. Ce faible impact de la nature de la terre rare au niveau structural est à relier à l'absence d'évolution significative du volume molaire en oxygène et à la faible variation de T_g observée, comparée aux variations rencontrées au sein des séries CaNaNd_x et alcNd .

III. Environnement du néodyme par spectroscopie d'absorption optique dans les verres de la série TR

Nous cherchons ici à étudier l'évolution de l'environnement local des ions néodyme au sein des verres de la série TR. En effet, tous ces verres ont été élaborés avec 0,15% molaire d'oxyde de néodyme (le verre Nd contient 3,56% molaire Nd_2O_3). Comme les variations observées le long de la série TR concernant l'allure des spectres sont relativement faibles, par souci de clarté, seuls les spectres des verres extrêmes de la série (La et Lu) sont présentés (figure 10), ainsi que celui du verre Nd (= verre A).

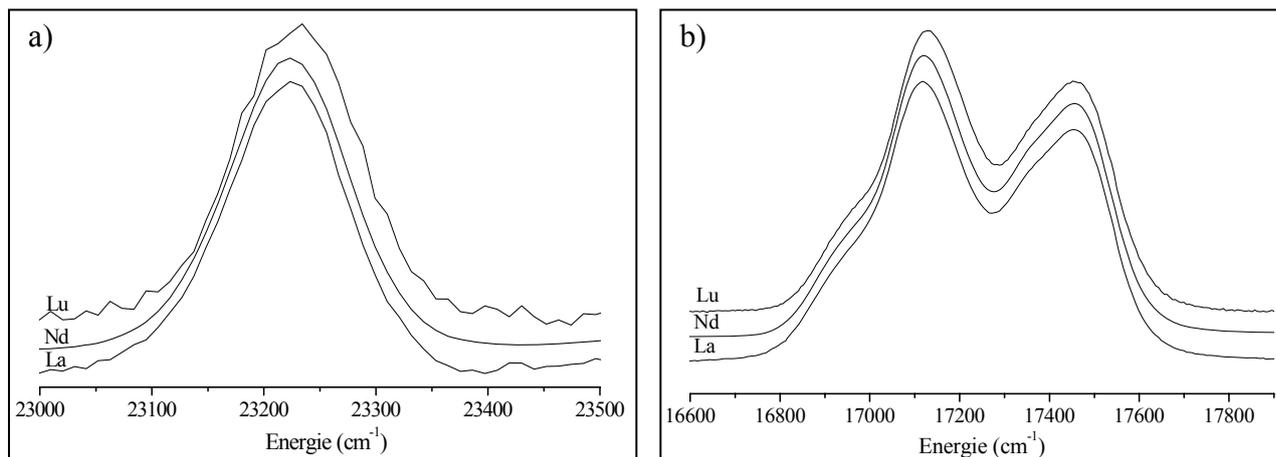


Figure 10: Spectres d'absorption optique (T=10K) des verres La, Nd et Lu associés aux transitions ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (a) et ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$ (b). La bande associée à la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ présente une largeur à mi-hauteur constante pour tous les verres égale à $110 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

En ce qui concerne la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, la bande d'absorption du verre Lu est déplacée de 10 cm^{-1} vers les hautes énergies par rapport à celle du verre La (pour comparaison, le déplacement maximal observé au sein de la série CaNaNdx valait 19 cm^{-1}). Cette faible variation montre qu'il n'y a pas de changement important de la nature de l'environnement du néodyme au sein du verre et que seule une faible diminution de la valence de la liaison Nd-O associée à une augmentation de la distance Nd-O (chapitre 5 §III.2.) intervient.

Si on admet que (comme cela a été montré pour les ions Nd^{3+} dans le verre A [1]) pour tous les verres de la série TR, les ions TR^{3+} sont également localisés dans les zones dépolymérisées riches en NBO, il est fortement probable que les ions TR^{3+} et Nd^{3+} se retrouvent mélangés dans ces zones avec les ions Na^+ et Ca^{2+} comme compensateurs de charge. Dans ce cas, la variation observée de la position de la transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ peut avoir différentes origines :

- variation des proportions relatives Na/Ca disponibles autour des ions Nd^{3+}
- présence d'ions TR^{3+} à pouvoir polarisant plus élevé que Nd^{3+} dans leur voisinage qui induit une légère modification de la valence moyenne des liaisons Nd-O (et donc de la distance Nd-O).

Il faut tout de même rappeler qu'au sein du verre Nd (seul verre de la série TR étudié par spectroscopie EXAFS) il n'a pas été détecté de second voisin Nd à moins de 4 \AA du néodyme.

Pour ce qui est de la transition hypersensible ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{7/2}$, on observe une légère variation de l'allure de l'épaule présente sur le flanc de plus basse énergie. Cette variation, considérablement plus faible que celle mise en évidence pour la série CaNaNdx (chapitre 4 §III.1.2), peut être due à l'augmentation de la force de champ de la terre rare (du lanthane au lutécium) qui contribuerait à l'augmentation de la force de champ moyenne des ions modificateurs présents dans l'environnement du néodyme (Ca^{2+} , Na^+ , TR^{3+}). Ces résultats laissent à penser que l'ion Nd^{3+} réussit toujours à satisfaire facilement son environnement malgré la présence d'autres terres rares.

IV. Etude du comportement en cristallisation

Les études de cristallisation menées au cours du chapitre 5 ont mis en évidence un effet très important de la nature de l'ion alcalino-terreux sur la tendance des verres à la cristallisation. Par ailleurs, ces études indiquent également que le remplacement du néodyme par le lanthane provoque une chute du taux de cristallisation des verres. Le but des études de cristallisation abordées dans ce chapitre est d'identifier clairement le rôle de la nature de la terre rare sur le comportement en cristallisation du verre.

Le tableau 4 regroupe les résultats obtenus concernant l'évolution de la tendance à la cristallisation et la nature des phases formées pour chaque verre de la série TR et chaque traitement thermique en se basant sur les observations MEB (reportées en annexe 2).

verre	<i>Descente lente en température depuis l'état fondu (1°C/min)</i>		<i>Traitement thermique de 2h à (T_g+20°C) et 30h à 934°C</i>		
	<i>surface</i>	<i>cœur</i>	<i>surface</i>	<i>cœur</i>	<i>poudre 80-125µm</i>
La	ap(ε)	-	ap(++)	ap(+)	ap(++)
Pr	ap(++)	ap(+)	ap(+++)	ap(+++)	ap(++)
Nd	ap(++)	ap(+)	ap(+++)	ap(++)	ap(++)
Sm	ap(++)	ap(+)	ap(+++)	ap(+)	ap(++)
Eu	ap(+)	-	ap(++)	ap(+)	ap(++)
Gd	ap(ε)	-	ap(+)	-	ap(++)
Y	-	-	ap(ε)	-	ap(ε)
			p(ε)		p(+)
Er	-	-	ap(ε)	-	ap(ε)
			p(ε)		p(+)
Yb	-	-	P(ε)	-	p(+)
Lu	-	-	P(ε)	-	p(+)

Tableau 4: Evolution de la tendance à la cristallisation des verres de la série TR lors d'une descente lente en température (1°C/min) ou par traitement thermique de nucléation et croissance. L'intensité de la cristallisation en surface ou dans le cœur de l'échantillon a été évaluée qualitativement par observation des échantillons au MEB : - : absence de cristallisation ; ε : cristaux visibles au MEB mais non détectés par DRX ; + : faible cristallisation ; ++ : cristallisation modérée ; +++ : cristallisation importante. La nature des phases cristallines est indiquée par « ap » (apatite) ou « p » (phase inconnue P).

IV.1. Refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C)

Afin de simuler le refroidissement réel au sein des colis de verre, chaque échantillon a subi une descente lente en température à 1°C/min depuis l'état fondu à 1350°C (toutes les informations concernant ce traitement thermique sont reportées dans le chapitre 3 §IV.1.). A

l'issu de ce traitement thermique, nous allons comparer le comportement en cristallisation de ces verres et analyser l'effet du changement de la nature de la terre rare. Les photos des échantillons traités thermiquement sont présentés figure 11 et les diffractogrammes de fragments de surface de ces échantillons sont donnés figure 12.

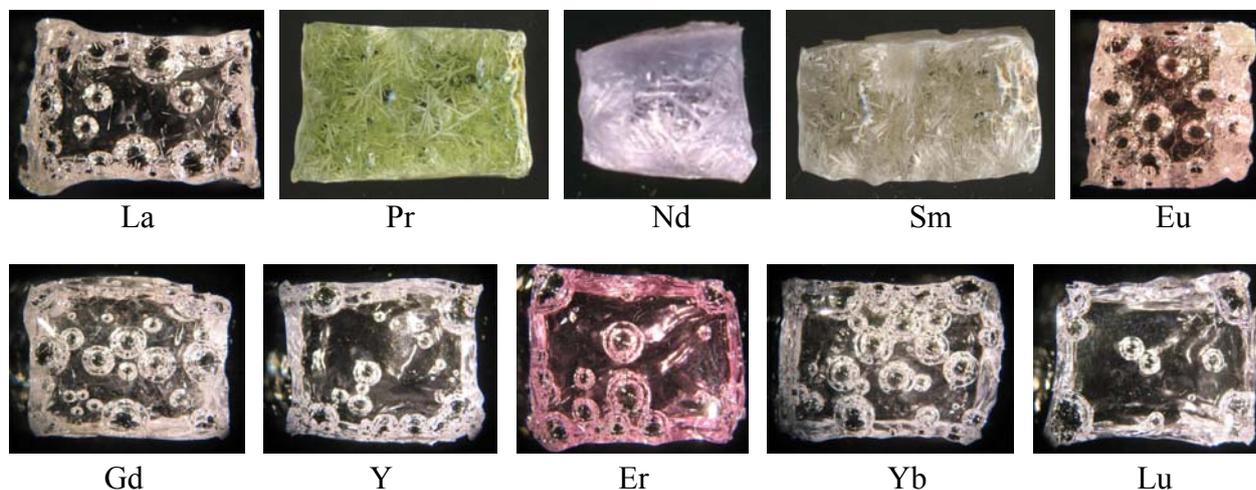


Figure 11: Photos des verres de la série TR ayant subi une descente lente en température (1°C/min) depuis l'état fondu (1350°C).

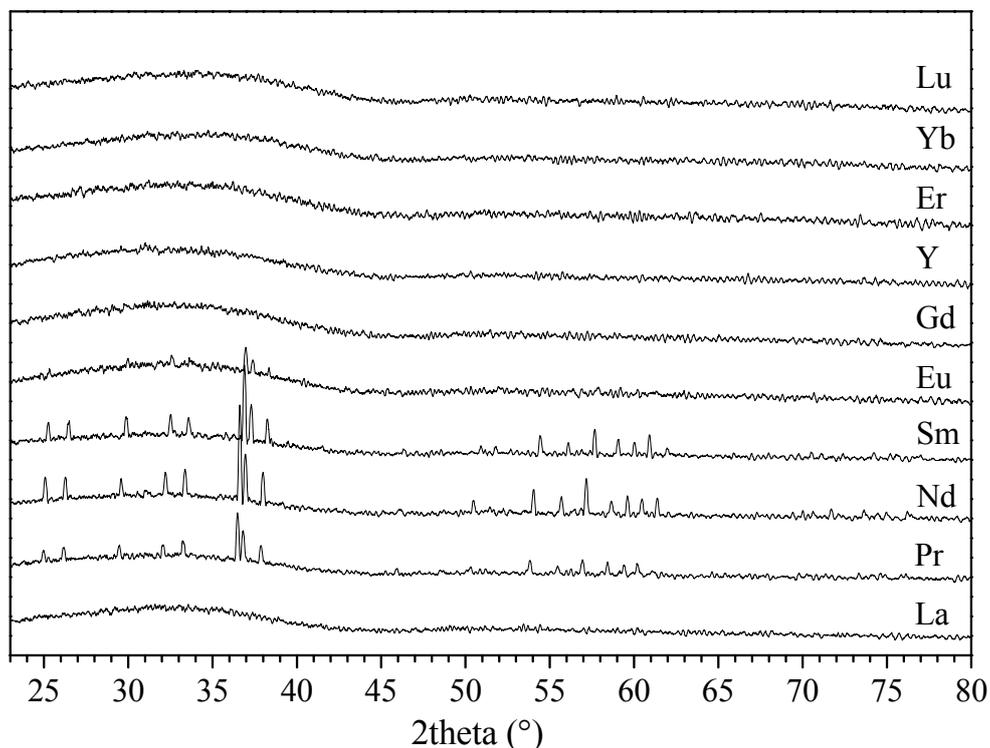


Figure 12: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série TR ayant subi une descente en température à une vitesse de 1°C/min depuis l'état fondu (1350°C). Les pics de diffraction correspondent à la phase apatite.

Les figures 11 et 12 ainsi que le tableau 4 montrent que le changement de nature de la terre rare a un effet très important sur le taux de cristallisation du verre A suite au refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu. Seules les trois terres rares Pr, Nd et Sm conduisent à une cristallisation significative d'apatite dans les échantillons de verre (figure 12). Cependant, pour ces trois échantillons la cristallisation d'apatite a lieu en surface. Le verre renfermant de l'euporium cristallise également sous forme d'apatite (figure 12), toujours à partir de la surface, mais de façon beaucoup moins prononcée que les verres précédents. Pour les échantillons La et Gd, quelques cristaux d'apatite ont pu être observés par MEB au niveau de la surface, mais ceux-ci n'apparaissent pas sur les diffractogrammes à cause de leur trop faible concentration (<5% volumique). Pour les échantillons contenant des terres rares plus petites que le gadolinium (Y, Er, Yb, Lu), aucune cristallisation n'a pu être détecté par DRX ni observée par MEB.

D'après les diffractogrammes, la seule phase cristalline détectée après refroidissement lent pour les échantillons Pr, Nd, Sm et Eu est de structure apatite (par comparaison avec le diagramme DRX du verre A cristallisé). De même, pour les verres La et Gd qui cristallisent faiblement, les analyses microsonde ont établi que les cristaux apparaissant dans ces échantillons sont de nature apatite. D'après les compositions déduites des analyses microsonde pour les différents échantillons et présentées dans le tableau 5, il apparaît que chaque terre rare s'incorpore dans la structure apatite. Cette évolution de composition des cristaux est en accord avec le déplacement des pics de diffraction vers les hauts angles de Pr à Eu (figure 12) indiquant une réduction des paramètres de maille lorsque le rayon de l'ion TR^{3+} diminue. L'étude du tableau 5 montre que le rapport molaire Nd/TR est d'autant plus proche de celui dans le verre parent que le rayon ionique de l'ion terre rare TR^{3+} est proche de celui de l'ion néodyme Nd^{3+} . En effet, la composition molaire en terres rares dans les verres est 0,15% Nd_2O_3 + 3,41% TR_2O_3 ce qui conduit à un rapport molaire Nd/TR=0,044. Par ailleurs, une analyse plus fine des compositions du tableau 4 montre que dans tous les cas l'apatite formée présente une non stoechiométrie caractérisée un paramètre x conduisant à la formule générale $Ca_{2+x}TR_{8-x}(SiO_4)_6O_{2-0,5x}$ [9]. Cette non stoechiométrie est semblable à celle mise en évidence pour les verres de la série CaNaNdx refroidit lentement, contenant un fort taux de calcium (chapitre 4 §IV.1.) et se traduit par un excès d'ions Ca^{2+} par rapport aux ions TR^{3+} au regard de la formule stoechiométrique $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$, le déficit de charges positives étant accommodé ici par des lacunes d'oxygène dans le site 2a de la structure apatite (chapitre 2 §II.1.). On s'aperçoit que l'écart à la stoechiométrie x augmente lorsque le rayon ionique de l'ion TR^{3+} s'éloigne de celui de l'ion calcium Ca^{2+} .

terre rare	composition des cristaux d'apatite	x	Nd/TR
La	$\text{Ca}_{2,40}(\text{Nd}_{0,29}\text{La}_{7,30})(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,80}$	0,40	0,039
Pr	$\text{Ca}_{2,30}(\text{Nd}_{0,30}\text{Pr}_{7,40})(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,85}$	0,30	0,041
Nd	$\text{Ca}_{2,32}\text{Nd}_{7,68}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,84}$	0,32	-
Sm	$\text{Ca}_{2,34}(\text{Nd}_{0,35}\text{Sm}_{7,31})(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,83}$	0,34	0,048
Eu	$\text{Ca}_{2,54}(\text{Nd}_{0,36}\text{Eu}_{7,10})(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,73}$	0,54	0,050
Gd	$\text{Ca}_{2,50}(\text{Nd}_{0,39}\text{Gd}_{7,11})(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,75}$	0,50	0,055

Tableau 5: Compositions des cristaux d'apatite formés dans les verres de la série TR après refroidissement lent et rapport molaire Nd/TR au sein de ces cristaux. Les compositions ont été calculées à partir des analyses microsonde en supposant une occupation totale des sites 4f et 6h de la structure apatite par les cations Ca^{2+} et TR^{3+} . Les valeurs de x ont été déterminées à partir du rapport molaire Ca/TR et la teneur en oxygène a été déduite de l'électronéutralité.

La comparaison de la densité de cristaux en surface et dans le cœur des échantillons ainsi que l'observation de l'orientation des cristaux d'apatite montre que la nucléation semble avoir lieu uniquement en surface des échantillons et que la croissance des cristaux s'est ensuite effectuée vers le cœur (clichés MEB présentés en annexe 2).

IV.2. Traitement thermique de nucléation et de croissance sur échantillons massifs

En raison de l'absence de pic exothermique de cristallisation sur les thermogrammes des verres Y, Er, Yb et Lu (figure 2) et du fait de la faible variation en position du pic de cristallisation observé pour les autres échantillons (de La à Gd), il a été choisi de traiter thermiquement tous les échantillons à une température fixe de 934°C pour l'étape de croissance (cette température correspondant à la température de cristallisation du verre A). Les photos des échantillons obtenus sont présentées figure 13 et les thermogrammes correspondant figure 14.

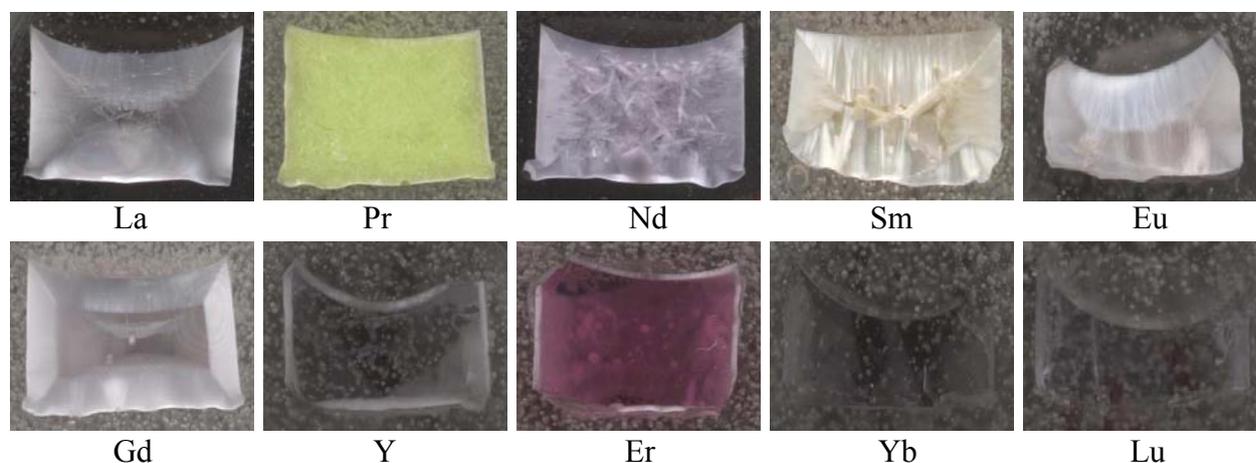


Figure 13: Photos des verres de la série TR (sections polies de cylindres) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à $(T_g+20^\circ\text{C})$ et de croissance de 30h à 934°C .

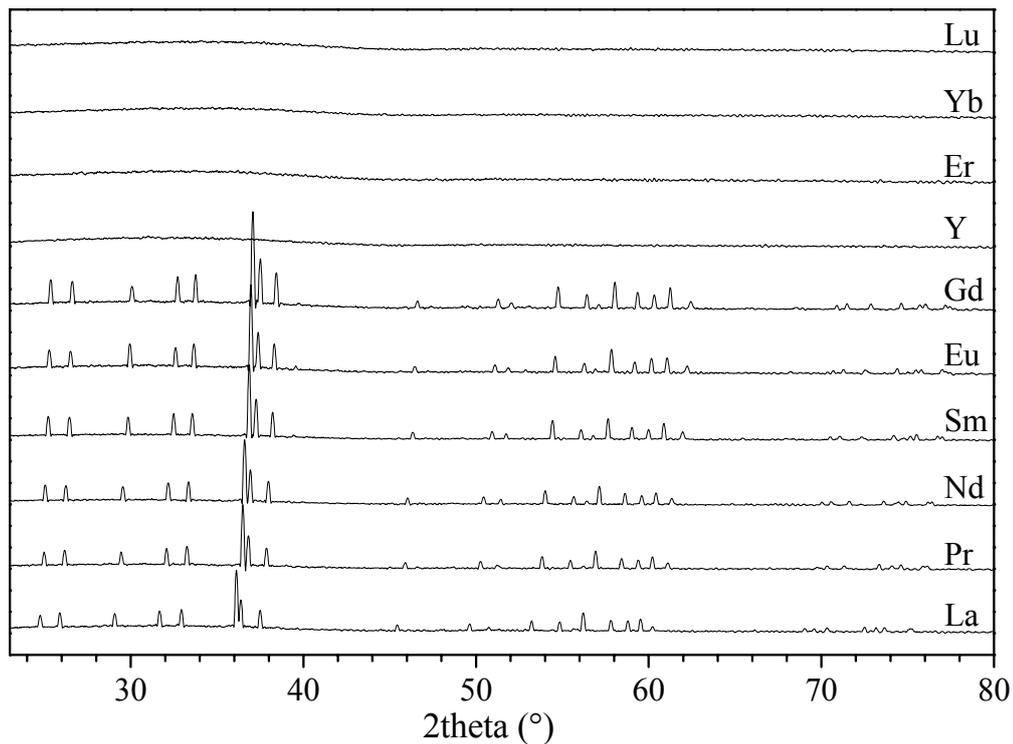


Figure 14: Diffractogrammes des verres de la série TR ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à 934°C . Les pics de diffraction correspondent à la phase apatite.

Comme cela avait déjà été observé lors du refroidissement lent, après le traitement thermique de nucléation et croissance, de fortes différences en terme d'intensité de cristallisation apparaissent selon la nature de la terre rare introduite dans la composition du verre (figure 13). Cette fois-ci, des pics de diffraction associés à la phase apatite au lanthane et au gadolinium sont mis en évidence sur les diffractogrammes en plus des pics associés à la cristallisation des phases apatite déjà observées lors du refroidissement lent (figure 14). De la même façon que pour le traitement thermique de refroidissement lent (figure 12), un déplacement régulier des pics de diffraction vers les angles élevés est observé du lanthane au gadolinium. L'évolution des paramètres de maille a et c , calculés à partir des diffractogrammes par affinement de profil avec contrainte de maille (APCM), est représentée en fonction du rayon ionique de la terre rare figure 15. Les valeurs des paramètres obtenues sont en accord avec celles indiquées dans la littérature pour les céramiques apatite de composition $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [10,9,11]. L'accroissement observé des paramètres de maille de la phase apatite est cohérent avec l'augmentation du rayon ionique de la terre rare.

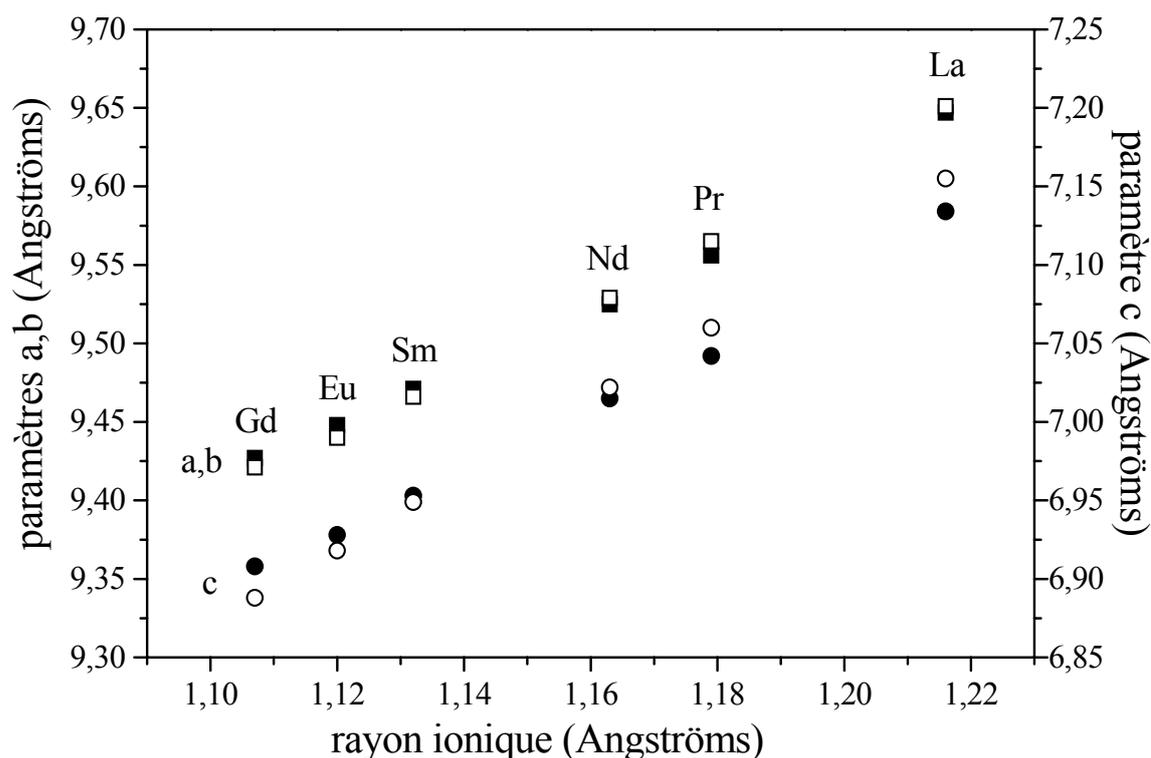


Figure 15: Evolution des paramètres de maille (a=b,c) des cristaux formés dans les échantillons massifs des verres de la série TR après traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à 934°C . Les paramètres de maille expérimentaux (symboles pleins) ont été déduits des diffractogrammes après indexation des pics dans le groupe d'espace P63/m de l'apatite. Pour comparaison, les paramètres de maille d'échantillons céramiques de type $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (symboles vides), reportés dans la littérature [10,9,11], sont également indiqués. Les traits en pointillés sont des guides pour les yeux.

L'observation macroscopique des échantillons (figure 13) montre que mis à part celui au praséodyme pour lequel la cristallisation semble intervenir dans la masse, la nucléation apparaît principalement hétérogène à partir de la surface des cylindres de verre. La croissance plus ou moins rapide des cristaux vers le cœur des échantillons conduit ensuite à des épaisseurs variables de cristallisation. Les clichés MEB présentés en annexe 2 montrent que bien qu'aucune phase cristalline n'ait été détectée par DRX pour les échantillons Y et Er (figure 14), des cristaux d'apatite sont présents sur une mince couche de surface d'environ 400 à 500 μm d'épaisseur.

Pour ces mêmes échantillons de verre, les clichés MEB mettent également en évidence, toujours en surface, la présence d'une seconde phase cristalline. La composition de ces cristaux a été déterminée par microsonde électronique (tableau 6). Il ressort de ces analyses que leur composition est relativement fixe (avec un paramètre x valant environ 0,16). Par comparaison avec les résultats du chapitre 4, il apparaît qu'il s'agit de la même phase que celle observée dans les verres de la série CaNaNd_x riches en calcium ayant subi le traitement thermique de nucléation et croissance.

verre	Composition des cristaux de phase P	x
Y	$\text{Ca}_{0,51}\text{Nd}_{0,02}\text{Y}_{0,32}\text{SiO}_{3,02}$	0,164
Er	$\text{Ca}_{0,47}\text{Nd}_{0,01}\text{Er}_{0,29}\text{SiO}_{2,93}$	0,162
Yb	$\text{Ca}_{0,52}\text{Nd}_{0,02}\text{Y}_{0,30}\text{bSiO}_{3,00}$	0,162
Lu	$\text{Ca}_{0,46}\text{Nd}_{0,02}\text{Lu}_{0,28}\text{SiO}_{2,91}$	0,168

Tableau 6: Compositions des cristaux $\text{Ca}_{1-3x}\text{TR}_{2x}\text{SiO}_3$ de la phase P formés au voisinage de la surface d'échantillons massifs, pour TR=Y, Er, Yb, Lu, au cours du traitement de nucléation et croissance et valeurs du paramètre x correspondant pour les différentes terres rares. Les formules ont été établies d'après les analyses par microsonde électronique en ramenant le nombre d'atomes de silicium à un par unité formulaire. Le paramètre x a été calculé d'après le rapport TR(total)/Ca.

Cette phase P coexiste avec l'apatite pour les échantillons Y et Er (figure 16c) puis devient la seule phase cristalline pour les échantillons Yb et Lu (figure 16d). Elle nucléée uniquement en surface des échantillons et présente une très faible vitesse de croissance puisqu'au bout de 30h de croissance, les plus gros cristaux atteignent seulement une taille d'environ 20µm alors qu'ils ne sont pas gênés dans leur croissance par la présence d'autres cristaux dans la masse des échantillons. La figure 17 montre une photo de la surface de l'échantillon Lu qui révèle une distribution régulière des cristaux de la phase P en surface de l'échantillon.

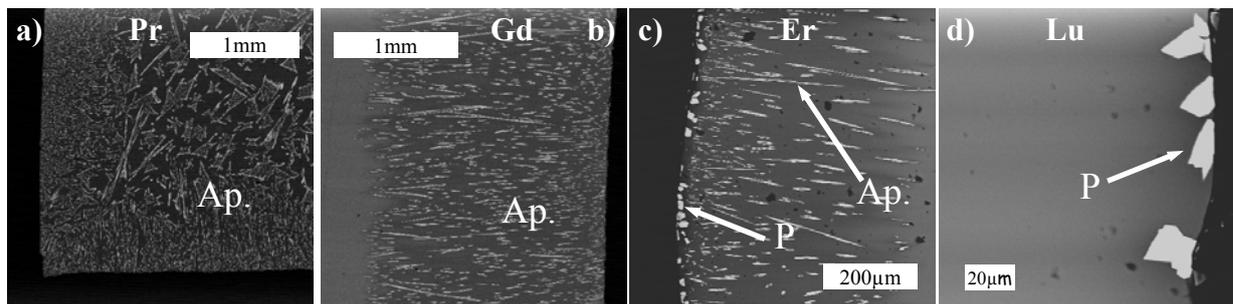


Figure 16: Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) au voisinage de la surface des verres Pr (a), Gd (b), Er (c) et Lu (d) de la série TR (échantillons massifs) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à $(T_g+20^\circ\text{C})$ et de croissance de 30h à 934°C (Ap. : cristaux d'apatite ; P : cristaux de la phase P).

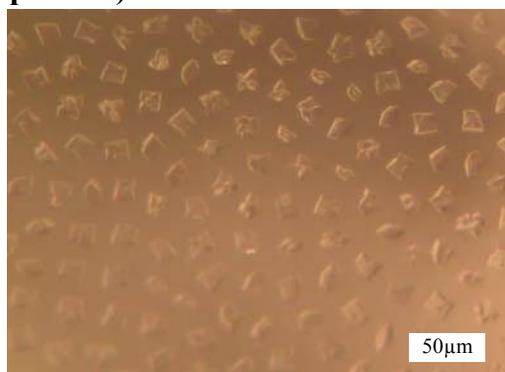


Figure 17: Observation à la loupe binoculaire de la surface du verre Lu ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à $(T_g+20^\circ\text{C})$ et de croissance de 30h à 934°C . Les cristaux observés correspondent à la phase P qui sont répartis de manière homogène à la surface du verre.

IV.3. Traitement thermique de nucléation et de croissance sur poudres

Du fait de la forte nucléation hétérogène de la phase P couplée à une faible vitesse de croissance mise en évidence dans le paragraphe précédent, celle-ci n'apparaît pas sur les diffractogrammes des échantillons massifs (figure 14). Le même traitement thermique de nucléation et croissance a donc été appliqué directement sur des poudres de sorte à augmenter la surface spécifique des échantillons de verre et favoriser ainsi la formation de la phase P (figure 18).

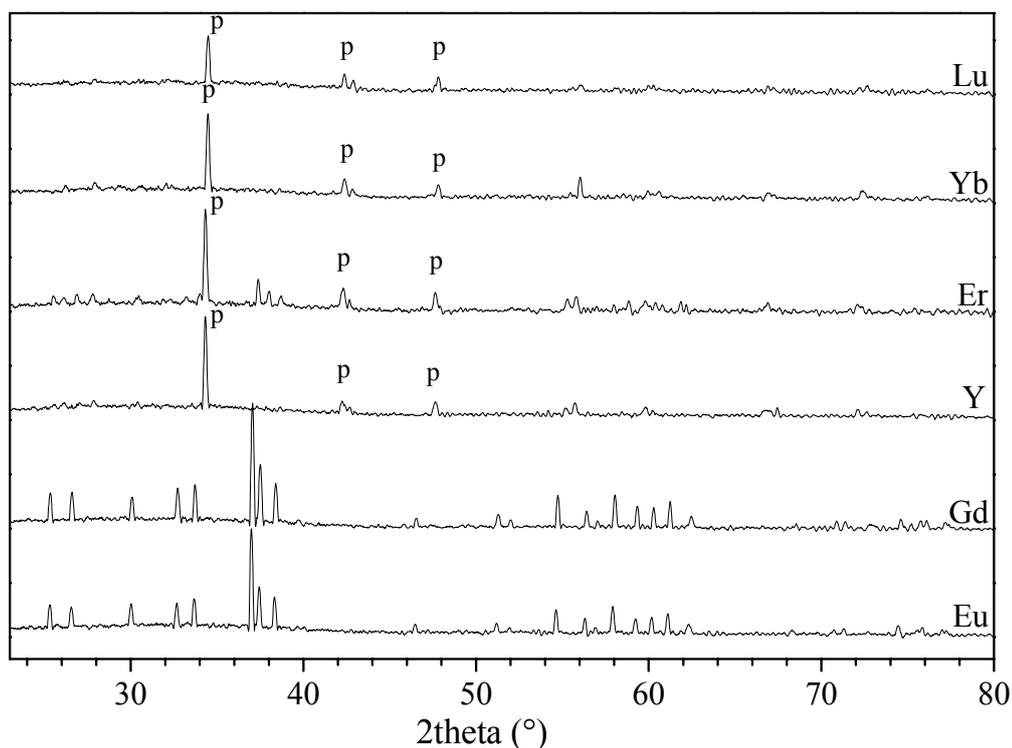


Figure 18: Diffractogrammes de rayons X des verres de la série TR (poudres appartenant à la tranche granulométrique 80-125 μ m) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à 934°C . (P) phase P. Les autres pics de diffraction non indexés correspondent à la phase apatite.

La phase P apparaît désormais sur les diffractogrammes de la figure 18 pour les verres Y, Er, Yb et Lu. Pour les échantillons Y et Er (figure 19), la comparaison des clichés MEB des échantillons en plot ou en poudre montre une inversion du rapport d'abondance de ces deux phases cristallines ce qui semble indiquer que la phase P se forme au détriment de la phase apatite. Cette compétitivité de ces deux phases cristallines est due au fait que les deux phases « consomment » les mêmes éléments (Si, Ca, Nd).

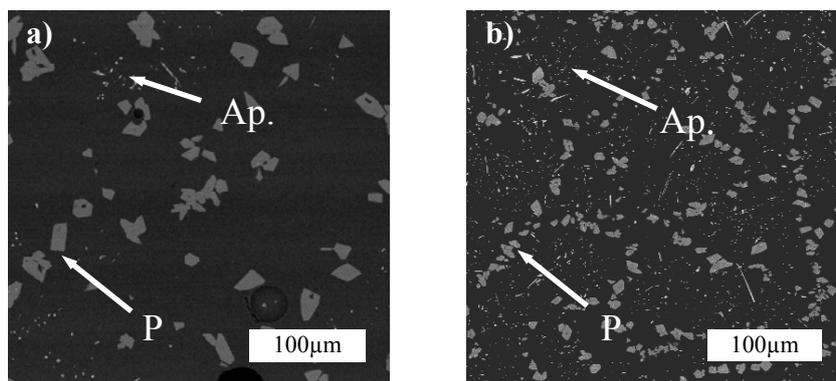


Figure 19: Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des verres Y (a) et Er (b) de la série TR (poudres appartenant à la tranche granulométrique 80-125 μm) ayant subi un traitement thermique de nucléation de 2h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) et de croissance de 30h à 934 $^\circ\text{C}$ (Ap. : cristaux d'apatite ; P : cristaux de la phase P).

Pour ces échantillons de poudre, on observe à peu près la même densité de cristaux d'apatite du lanthane au gadolinium (clichés MEB en annexe 2) ce qui montre que la nature de la terre rare a peu d'effet sur l'étape de nucléation de l'apatite. En ce qui concerne l'étape de croissance, il semble qu'on obtienne une même distribution de tailles de cristaux pour ces mêmes échantillons. Il est fort possible que ceci soit dû à une saturation de la cristallisation. La grande surface spécifique des échantillons de poudre est en effet responsable de l'apparition d'un très grand nombre de germes. La croissance de ces nombreux germes conduit rapidement à l'épuisement de la terre rare dans le verre résiduel ce qui stoppe brutalement la croissance des cristaux et provoque une distribution de taille comparable d'un échantillon à l'autre. Pour pouvoir distinguer des différences, il aurait fallu utiliser un temps de croissance plus court étant donné que pour l'échantillon Gd (qui est le verre, parmi les cinq considérés dans ce paragraphe, qui conduit au plus bas taux de cristallisation) une durée de croissance de 30 heures conduit pour un échantillon massif à une épaisseur de cristallisation de 1,5 mm environ, soit 15 fois la taille moyenne des grains de poudre (tranche granulométrique : 80-125 μm).

IV.4. Discussion

Bien que, d'après la littérature, la phase apatite de type $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ existe pour toutes les terres rares [12], dans notre cas, il semble que la cristallisation de cette phase à partir du verre ne soit pas équivalente quelque soit la terre rare incorporée dans le verre. Aussi, un maximum de cristallisation a été mis en évidence pour les échantillons Pr, Nd et Sm, aussi bien suite à un refroidissement lent à 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ que par traitement thermique de nucléation et croissance.

En fait les ions Nd^{3+} et Ca^{2+} occupent dans l'apatite les sites 4f (coordination 9) et 6h (coordination 7) avec une occupation préférentielle des sites 6h par le néodyme pour les céramiques d'après la littérature [9,12] (chapitre 2 §II.). Cependant, une étude récente [13] a montré que pour une composition de verre proche de celle du verre A, un traitement thermique à 730°C (c'est à dire à température relativement basse par rapport à la température de préparation des céramiques) conduisait à la formation d'une apatite désordonnée (mise en évidence par absorption optique de l'occupation aléatoire des sites 4f et 6h par les ions Ca^{2+} et Nd^{3+}). En supposant que dans les verres de la série TR, les germes d'apatite qui se forment lors du traitement de nucléation à basse température et du refroidissement lent présentent une structure désordonnée, on peut alors penser que le fait d'avoir des rayons ioniques proches pour les cations Ca^{2+} et TR^{3+} (comme c'est le cas pour $\text{TR}=\text{Nd}$) conduit à une plus grande stabilité du germe et donc à une probabilité de formation plus grande. En effet, deux cations de tailles voisines s'interchangeront plus facilement au sein de la structure cristalline et conduiront ainsi à une structure moins contrainte, c'est à dire présentant des distorsions locales moins importantes. D'après la figure 20, le calcium a un rayon ionique très proche de celui des ions Nd^{3+} et Pr^{3+} aussi bien en coordination 7 que 9. Ceci va donc dans le sens d'une plus grande tendance à la cristallisation des verres Pr et Nd en accord avec les résultats expérimentaux. D'autres facteurs, tels que la mobilité des cations TR^{3+} au sein du liquide surfondu peuvent également jouer sur la tendance à la cristallisation des verres en affectant à la fois la cinétique de nucléation et de croissance des cristaux d'apatite. Ainsi, les petites terres rares à force de champ élevée telles Yb^{3+} et Lu^{3+} sont plus fortement liées aux atomes d'oxygène non pontants du réseau vitreux et diffuseront plus difficilement que les terres rares à plus gros rayon ionique.

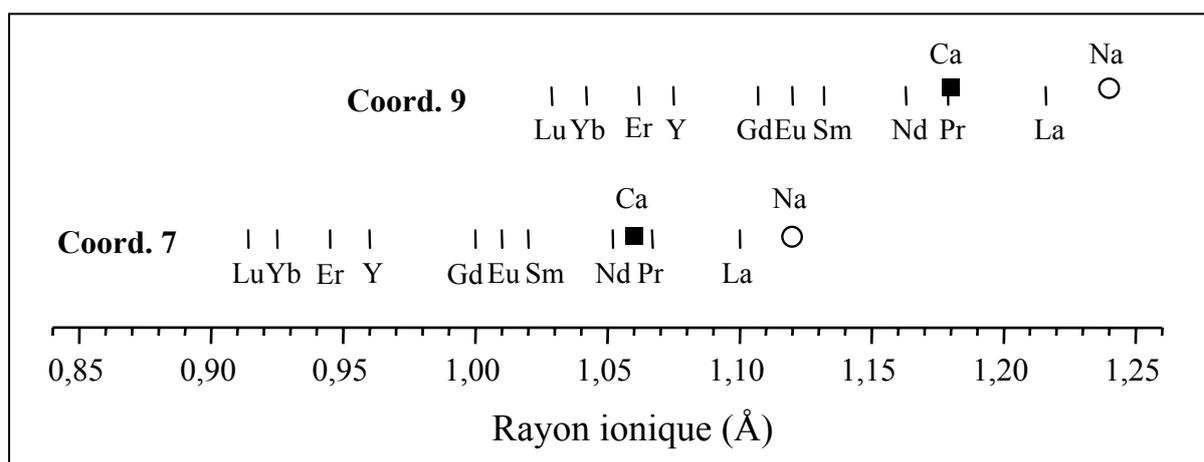


Figure 20: Comparaison des rayons ioniques des différents ions terres rares TR^{3+} en coordination 7 et 9 [5]. Les rayons ioniques des ions calcium Ca^{2+} (■) et sodium Na^+ (○) sont également reportés.

Cette interprétation de la propension du verre à cristalliser sous forme d'apatite est parfaitement en accord avec les résultats obtenus au cours des chapitres antérieurs concernant la cristallisation des verres des séries CaNaNdx (chapitre 4) et alcterNd (chapitre 5) :

- En effet, pour les verres de la série alcterNd qui contiennent tous du néodyme, on observe un maximum de cristallisation du verre sous forme d'apatite $M'_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ (M' =alcalino-terreux), aussi bien après traitement thermique de nucléation et croissance qu'après refroidissement lent, lorsque l'ion alcalino-terreux introduit dans la composition du verre est le calcium (qui est l'ion alcalino-terreux qui se rapproche le plus de l'ion TR^{3+} en terme de rayon ionique).

- De même, dans la série CaNaNdx, nous avons montré que c'est uniquement la phase apatite calcique $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ qui se forme dès que du calcium est introduit dans la composition. De plus, pour le verre purement sodique nous avons montré que la cristallisation de l'apatite sodique $NaNd_9(SiO_4)_6O_2$ (obtenue uniquement par traitement thermique de nucléation et croissance) est considérablement plus faible que celle de l'apatite calcique. Ceci peut s'expliquer par le fait que le rayon ionique du sodium est plus éloigné de celui du néodyme (figure 20). Par contre ceci ne permet pas d'expliquer pas pourquoi, en présence de lanthane, l'apatite sodique $NaLa_9(SiO_4)_6O_2$ ne se forme pas plus facilement que l'apatite calcique $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ au sein des verres de la série CaNaLax, étant donné que le rayon ionique du sodium est plus proche de celui du lanthane que ne l'est celui du calcium.

V. Conclusion du chapitre 6

Cette étude des verres de la série TR a montré que la structure du réseau vitreux est assez peu modifiée par un changement de nature de la terre rare.

Par contre, le comportement en cristallisation dépend très fortement de la nature de la terre rare trivalente introduite dans la composition du verre. Ainsi, durant un refroidissement lent en température à $1^\circ C/min$, la formation d'une phase apatite de formule $Ca_{2+x}RE_{8-x}(SiO_4)_6O_{2-0,5x}$ ($x > 0$), qui nucléée de façon hétérogène en surface des échantillons, est fortement favorisée lorsque le rayon ionique de la terre rare incorporée dans le verre est proche de celui de l'ion Ca^{2+} . C'est ainsi que les terres rares Pr, Nd et Sm étudiées ici conduisent à un maximum de cristallisation. Dans les solutions de produits de fission, toutes les terres rares comprises entre le lanthane et le dysprosium sont présentes. Le remplacement de toutes les terres rares par le néodyme au sein du verre A, lors des études précédentes, conduit donc à une majoration de la tendance à la cristallisation, d'une part parce que le néodyme est une des terres rares (avec Pr et Sm) qui accroît la cinétique de cristallisation de l'apatite et d'autre part à cause du principe de confusion qui conduit à une stabilisation des structures désorganisées complexes (i.e. plus le nombre d'oxydes est élevé dans un verre, plus sa tendance à la cristallisation est faible).

Le traitement thermique de nucléation et croissance développe la cristallisation globale du verre mais la nucléation de l'apatite demeure fortement hétérogène. Mis à part les verres Yb et Lu, la cristallisation d'apatite apparaît pour toutes les terres rares. Pour les plus petites terres rares (Y, Er, Yb et Lu), pour lesquelles l'apatite ne cristallise pas ou seulement très difficilement, une phase cristalline silicate de calcium incorporant des terres rares (mais moins que l'apatite), appelée phase P, de structure inconnue, nucléée de façon très hétérogène avec une cinétique de cristallisation très lente. Comme cette phase ne cristallise pas au cours d'une descente lente en température, on peut s'attendre à ce qu'elle ne se forme pas durant le refroidissement des colis de verre nucléaire. De plus, nous avons montré que cette phase se forme uniquement pour les terres rares de faible rayon ionique celles qui sont les moins abondantes au sein des solutions de produits de fission.

Références bibliographiques :

- ¹ I. Bardez, Thèse de doctorat 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 (2004)
- ² J-N. Cachia, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, Solubilité d'éléments aux degrés d'oxydation III et IV dans les verres de borosilicate - Application aux actinides dans les verres nucléaires (2005)
- ³ I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, J.-L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D. Neuville, N. Baffier, *Phys. Chem. Glasses*, **46** (2005) 320-329
- ⁴ J.E. Shelby, dans *Rare Elements in Glasses*, Ed. J.E. Shelby (1994) 1-41
- ⁵ R.D. Schannon, *Acta Cryst.*, A32, (1976) 751-755
- ⁶ L. van Wüllen, W. Müller-Warmuth, D. Papageorgion, H.J. Pentinghaus, *J. Non-Cryst. Solids*, **171** (1994) 53-67
- ⁷ S. Kroeker, J. F. Stebbins, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 6239-6246
- ⁸ A.J.G. Ellison, P.C. Hess, *J. Geophys. Res.*, **95**, B10 (1990) 15,717-15,726
- ⁹ J.A. Fahey, W.J. Weber, F.J. Rotella, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985) 145-158
- ¹⁰ Données JCPDS (C. Smith, McCarthy, 1977, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA)
- ¹¹ L.W. Schroeder, M. Mathew, *J. Solid State Chem.*, **26** (1978), 383-387
- ¹² J. Felsche, *J. Solid State Chem.*, **5** (1972) 266-275
- ¹³ D. De Ligny, G. Panczer, D. Caurant, D.R. Neuville, *Opt. Mater.* (soumis).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux abordés dans ce manuscrit concernent un verre aluminoborosilicaté renfermant sept oxydes (dont 3,56 % molaire d'oxyde de terre rare) et représentant une composition simplifiée d'une matrice vitreuse de confinement envisagée pour immobiliser les solutions de produits de fission issues du retraitement de combustible à haut taux de combustion. Ce verre avait déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études menées par I. Bardez et dont le but était alors principalement de déterminer le rôle structural de la terre rare.

Le présent travail a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur la structure du verre A en s'intéressant plus particulièrement au rôle des ions modificateurs et à l'effet de l'incorporation d'autres terres rares en substitution du néodyme, introduit jusqu'alors seul en tant que simulat de l'ensemble des lanthanides et des actinides mineurs présents dans les déchets. Pour mener à bien ces investigations structurales, quatre séries de verres ont été préparées et étudiées de façon systématique par plusieurs techniques spectroscopiques (RMN, Raman, absorption optique et EXAFS). Chacune de ces techniques d'analyse a permis d'apporter des informations ciblées sur un aspect structural précis du verre et le recoupement des ces données partielles a permis d'atteindre une vision plus globale de l'organisation du réseau vitreux à l'échelle microscopique. L'étude de la tendance à la cristallisation du liquide surfondu et de son évolution avec les changements de composition opérés au sein de chaque série de verre a également constitué un apport majeur à la compréhension du comportement en cristallisation du verre A, point essentiel compte tenu de l'application particulière à laquelle est destinée cette matrice vitreuse.

Caractérisation structurale

En ce qui concerne l'environnement local de la terre rare, l'ensemble des travaux abordés au cours de cette thèse montre que la première sphère de coordination du néodyme est relativement peu affectée par les différents changements de compositions opérés. L'ion Nd^{3+} , de part son rôle de modificateur de réseau, s'insère dans les zones silicatées du réseau vitreux et grâce à sa force de champ élevée parvient à imposer son environnement composé de 7 à 8 oxygène non pontants, localisés à une distance moyenne de 2,45-2,47 Å de l'ion Nd^{3+} . Des ions modificateurs alcalins et alcalino-terreux, gravitant en seconde sphère de coordination, assurent l'électroneutralité de cette configuration. Le polyèdre de coordination du néodyme s'accommode des variations de force de champ des ions modificateurs (occasionnées soient par un changement de nature des ions alcalins ou alcalino-terreux ou par une variation du rapport Ca/Na) par de légères adaptations des longueurs de liaison Nd-O, ce qui peut s'expliquer par des considérations de valence de liaison. En ce qui concerne la répartition des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} dans l'environnement du néodyme, aucun effet préférentiel de compensation de la terre rare n'a pu être mis en évidence.

Au niveau du réseau vitreux, des effets plus importants ont été identifiés. De façon générale, l'incorporation d'ions modificateurs à force de champ élevée provoque au sein du réseau silicaté le déplacement de l'équilibre $2Q^3 \leftrightarrow Q^4 + Q^2$ vers la droite. Ceci conduit à la formation locale de zones dépolymérisées riches en ions modificateurs de réseau (fortes proportions d'unité $SiO_4 Q^2$). Il a également été établi qu'un changement de nature de la terre rare influe relativement peu sur le réseau silicaté et que les faibles modifications de structure observées (notamment en ce qui concerne le bore) pouvaient s'expliquer par une distribution différente des ions modificateurs du fait de la variation de la force de champ de la terre rare. La spéciation du bore est fortement affectée par la substitution du sodium par le calcium. La forte diminution de la proportion des entités $[BO_4]^-$ avec l'augmentation du taux de calcium a été interprétée en terme de compensation préférentielle de charge par une plus faible affinité du calcium vis-à-vis des espèces $[BO_4]^-$. Un changement de nature des ions alcalins et alcalino-terreux produit également une variation du rapport BO_4/BO_3 . Un résultat très important a été obtenu concernant la nature de la compensation de charge de l'aluminium. Il semble en effet que pour la composition du verre A, la charge négative des entités $[AlO_4]^-$ soit essentiellement compensée par les ions alcalins. L'étude du sodium par RMN montre que les variations de distances Na-O observées au sein de la série CaNa sont cohérentes avec l'évolution du rôle du sodium dans le verre (rôle modificateur ou compensateur de charge).

Comportement en cristallisation

Les différents travaux présentés dans ce manuscrit ont mis en évidence une forte sensibilité de la tendance à la cristallisation avec la composition du verre.

La modification du rapport Ca/Na a montré que les ions Na^+ et Ca^{2+} n'ont pas un rôle équivalent vis à vis de la cristallisation et qu'une augmentation du taux de calcium dans le verre entraîne une cristallisation plus importante du liquide surfondu sous forme d'apatite suite à un scénario de refroidissement lent à $1^\circ C/min$. A ce propos, il a été signalé que dans le but de minimiser la tendance à la dévitrification, une baisse de la proportion de calcium pouvait être envisagée mais il a été souligné que ce dernier était cependant nécessaire pour assurer au verre une durabilité chimique convenable et donc que le verre A constituait un bon compromis. Un des enjeux de cette série de verre était également de vérifier si le sodium pouvait être incorporé dans les cristaux d'apatite. Les analyses de composition des cristaux formés ont établi que ce n'était pas le cas et que seule une apatite de type calcique ($Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$) était observée pour cette série de verre.

Il en résulte que l'incorporation d'autres ions alcalins en substitution du sodium dans le verre A induit relativement peu d'effet sur la tendance à la cristallisation du liquide surfondu. Seules quelques phases secondaires, telles la cristobalite SiO_2 et la pollucite $CsAlSi_2O_6$, ont pu être mises en évidence pour les alcalins lithium et césium respectivement correspondant aux extrêmes de la série.

Au contraire, la substitution du calcium par un autre ion alcalino-terreux provoque une forte modification de la tendance à la cristallisation du verre A. Ainsi, l'incorporation d'ions plus gros que le calcium (Sr^{2+} et Ba^{2+}) conduit à une chute brutale de la cristallisation lors d'un refroidissement lent du liquide surfondu alors que l'introduction de magnésium, plus petit, entraîne la disparition d'apatite et la formation d'une autre phase cristalline non identifiée. Un changement de nature de la terre rare mène à un comportement semblable en terme de tendance à la cristallisation avec un maximum de cristallisation pour le verre contenant la terre rare néodyme. Une explication a été proposée pour rendre compte de la forte sensibilité de la tendance à la cristallisation à la fois avec la nature de l'ion alcalino-terreux et aussi avec celle de la terre rare incorporée. Il est en effet suggéré, sur la base de considérations de stabilité de germe, que la formation de la phase apatite est favorisée lorsque les rayons ioniques de l'ion alcalino-terreux et celui de l'ion terre rare (deux ions partageant les mêmes sites cristallographiques) sont proches, ce qui est le cas des ions Ca^{2+} et Nd^{3+} .

En ce qui concerne l'analyse précise de la composition des cristaux d'apatite, effectuée par microsonde électronique, il a été mis en évidence une non stoechiométrie $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0,5}$ (x pouvant varier de 0,3 à 0,7 selon la composition du verre parent).

Les investigations menées concernant la nature de la cristallisation ont établi que la phase apatite nucléée de façon hétérogène. Le second traitement thermique entrepris pour forcer la nucléation homogène de l'apatite, et consistant en une étape de nucléation de 2h à la température de transition vitreuse suivie d'une étape de croissance de 30h à la température de cristallisation, accroît le taux de cristallisation global mais provoque également la formation d'une seconde phase cristalline, appelée dans ce manuscrit phase P. Comme celle-ci n'apparaît pas suite au refroidissement lent du liquide surfondu, il est fort probable qu'elle ne se formera pas lors du refroidissement naturel des colis de verre. Cette phase, caractérisée par une nucléation fortement hétérogène, correspond à une composition de type wollastonite $\text{Ca}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{SiO}_3$ (avec $x \approx 0,17$) mais sa structure cristallographique n'a pas pu être identifiée au cours de ce travail de thèse.

Perspectives

➤ D'autres études pourraient être envisagées pour approfondir certains points abordés au cours de ce manuscrit ou explorer de nouveaux sujets d'investigations. D'un point de vue appliqué, il serait intéressant de tenter de se rapprocher de la composition réelle du verre de confinement en complexifiant la composition du verre A. L'ensemble des études présentées dans ce mémoire de thèse porte en effet sur une composition de verre dans laquelle un seul alcalin est introduit en présence d'un unique alcalino-terreux. Cette simplification facilite certes les études structurales mais présente l'inconvénient de s'éloigner du verre réel en ce qui concerne le comportement en cristallisation. Il pourrait être alors envisagé d'introduire simultanément plusieurs ions alcalins et alcalino-terreux (par exemple dans les proportions présentes au sein des solutions de produits de

fission). Dans le même ordre d'idée, les platinoïdes (RuO_2 , Rh et Pd) n'ont pas été considérés jusqu'alors dans le verre A bien qu'ils puissent constituer des sites de nucléation hétérogène et donc modifier la tendance à la dévitrification. L'incorporation de platinoïdes au sein du verre A pourrait alors être envisagée dans la continuité des études sur le comportement en cristallisation.

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence la formation, sous certaines conditions de composition et de traitement thermique, d'une phase cristalline (phase P) dont la structure n'a pas pu être déterminée et qui à notre connaissance, ne semble pas répertoriée dans la littérature. L'identification de cette phase cristalline qui incorpore les mêmes éléments que l'apatite (Si, Ca et Nd) présente un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Il pourrait dans un premier temps être envisagé d'essayer de synthétiser un matériaux céramique de même composition puis éventuellement d'élaborer un monocristal.

Un travail d'approfondissement de l'aspect dévitrification, visant à quantifier la cristallisation du verre A pourrait également être engagé. Pour cela il serait intéressant d'établir des courbes de nucléation et de croissance.

Enfin, il serait utile d'étudier le comportement à long terme du verre A. Dans la mesure où ce verre est destiné à servir de matrice de confinement, il est essentiel d'étudier l'altération de ce verre sous l'effet de la lixiviation. La tenue à l'auto-irradiation constitue également un élément important et des irradiations externes pourraient être envisagées de sorte à analyser les modifications structurales engendrées par les rayonnements.

➤ Dans le but de parfaire notre connaissance du verre A, d'autres séries de verre que celles présentées dans ce manuscrit sont en cours d'exploitation. Une série de verre à taux variable en zirconium devrait permettre d'approfondir le rôle de cet élément au niveau structural (le zirconium, vraisemblablement présent en coordinence 6, nécessite des compensateurs de charge et est susceptible de perturber la répartition des ions modificateurs au sein du verre A) et en ce qui concerne le comportement en cristallisation puisque le zirconium est présenté dans la littérature comme un agent nucléant. Une autre série de verre à taux variable en bore devrait apporter des informations quant à la localisation des unités boratées au sein du réseau vitreux.

➤ Pour explorer davantage le vaste champ structural, il pourrait être fortement intéressant de mettre en œuvre d'autres techniques spectroscopiques capables d'apporter des informations complémentaires.

- La RMN du noyau ^{43}Ca permettrait d'étudier l'environnement du calcium (au sein des verres de la série à taux Ca/Na variable par exemple). La RMN ^{17}O pourrait apporter des informations sur les différents types de liaisons engagées par l'oxygène dans une composition à sept oxydes. Cependant, l'étude de ces deux noyaux nécessite de réaliser de nouveaux verres enrichis en ces deux isotopes.

- Des études optiques peuvent également être envisagées. Elles permettraient de pouvoir étudier plus finement la structure de la phase cristalline apatite, notamment la répartition de la terre rare

parmi les deux sites d'accueil 6h et 4f. L'analyse Rietveld peut également constituer un outil intéressant en ce qui concerne l'analyse du taux d'occupation de ces deux sites par les cations calcium et néodyme. Concernant la répartition de la terre rare dans le verre A, des informations supplémentaires sont accessibles par des mesures de temps de vie par spectroscopie de fluorescence (recherche de phénomènes de clusterisation).

- La caractérisation de l'environnement du néodyme au sein du verre A, limitée jusqu'alors à la première sphère de coordination grâce aux techniques spectroscopiques d'absorption optique et d'EXAFS, pourrait être étendue à moyenne distance par de la diffusion de rayonnement.

Annexe 1

Annexe 1. Compositions massiques

Série CaNaNdx

verre	composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	total
CaNa Nd0	théorique	50,43	8,46	4,23	17,46	0	3,17	16,26	-	100
	microsonde	57,51	-	4,83	5,00	0	3,84	18,02	-	89,42
	Vernaison	45,53	6,60	4,25	16,30	0	3,11	15,77	-	91,55
CaNa Nd15	théorique	50,55	8,48	4,24	14,87	2,38	3,18	16,30	-	100
	microsonde	55,96	-	4,62	4,08	2,48	3,64	17,63	-	88,63
	Vernaison	47,94	6,70	4,25	13,70	2,67	3,17	15,91	-	94,34
CaNa Nd30	théorique	50,68	8,50	4,25	12,19	4,84	3,19	16,35	-	100
	microsonde	54,91	-	4,57	4,09	4,87	3,22	17,44	-	89,27
	Vernaison	44,90	7,37	4,18	11,44	4,88	3,11	15,56	-	91,45
CaNa Nd50	théorique	50,85	8,53	4,26	8,80	7,96	3,20	16,40	-	100
	microsonde	52,52	-	4,34	6,65	7,89	3,17	16,69	-	91,68
	Vernaison	45,76	7,44	4,29	8,28	8,06	3,09	15,67	-	92,58
CaNa Nd70	théorique	51,02	8,56	4,28	5,30	11,19	3,21	16,45	-	100
	microsonde	51,91	-	4,28	2,80	11,14	3,73	16,81	-	90,89
	Vernaison	42,10	8,02	4,21	5,08	10,97	3,08	15,61	-	89,07
CaNa Nd85	théorique	51,15	8,58	4,29	2,66	13,62	3,22	16,50	-	100
	microsonde	51,79	-	4,15	1,80	13,20	3,64	17,06	-	91,87
	Vernaison	42,17	8,53	4,20	2,62	13,29	3,11	15,65	-	89,56
CaNa Nd100	théorique	51,28	8,60	4,30	0	16,06	3,22	16,54	-	100
	microsonde	/	/	/	/	/	/	/	-	/
	Vernaison	/	/	/	/	/	/	/	-	/

Série CaNaLax

verre	composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	total
CaNa La0	théorique	50,68	8,50	4,25	17,54	0	3,19	0,69	15,16	100
	microsonde	57,59	-	5,37	3,36	0	3,64	0,79	17,33	88,17
	Vernaison	47,94	6,15	4,61	15,83	0	3,13	0,67	15,12	93,44
CaNa La15	théorique	50,80	8,52	4,26	14,95	2,39	3,19	0,69	15,20	100
	microsonde	56,09	-	4,70	3,96	2,59	3,58	0,75	17,17	89,04
	Vernaison	47,21	6,28	4,27	13,49	2,58	4,00	0,71	15,12	93,66
CaNa La30	théorique	50,94	8,54	4,27	12,25	4,87	3,20	0,69	15,24	100
	microsonde	54,07	-	4,68	3,86	5,16	3,82	0,73	16,87	89,24
	Vernaison	45,50	7,47	3,99	11,18	4,80	2,96	0,71	15,53	92,13
CaNa La50	théorique	51,10	8,57	4,28	8,85	8,00	3,21	0,69	15,29	100
	microsonde	51,43	-	4,29	6,52	8,05	3,42	0,57	16,18	90,48
	Vernaison	47,17	7,50	4,23	8,30	8,48	3,16	0,79	15,81	95,45
CaNa La70	théorique	51,28	8,60	4,30	5,33	11,24	3,22	0,70	15,34	100
	microsonde	51,71	-	4,25	2,70	11,17	3,54	0,83	15,81	90,01
	Vernaison	41,42	7,76	4,25	5,04	11,82	3,19	0,81	15,62	89,91
CaNa La85	théorique	51,41	8,62	4,31	2,67	13,69	3,23	0,70	15,38	100
	microsonde	51,07	-	4,19	1,77	13,60	3,50	0,68	15,84	90,71
	Vernaison	39,51	7,92	4,21	2,56	14,20	3,20	0,75	15,52	87,87
CaNa La100	théorique	51,54	8,64	4,32	0	16,14	3,24	0,70	15,42	100
	microsonde	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Vernaison	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Série AlcNd

verre	composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M ₂ O	CaO	ZrO	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	total
LiNd	théorique	54,10	9,07	4,54	6,27	5,17	3,40	17,45	-	100
	microsonde	53,76	-	4,30	-	5,03	3,85	18,01	-	85,24
	Vernaison	50,49	8,40	5,67	6,50	6,02	3,65	22,16	-	102,89
NaNd	théorique	50,68	8,50	4,25	12,19	4,84	3,19	16,35	-	100
	microsonde	54,91	-	4,57	4,09	4,87	3,22	17,44	-	89,27
	Vernaison	44,90	7,37	4,18	11,44	4,88	3,11	15,56	-	91,45
KND	théorique	47,67	7,99	4,00	17,42	4,55	3,00	15,37	-	100
	microsonde	48,47	-	4,01	15,55	4,54	2,99	16,34	-	92,22
	Vernaison	45,14	6,44	4,16	13,25	3,92	2,57	23,33	-	98,80
RbNd	théorique	40,68	6,82	3,41	29,52	3,89	2,56	13,12	-	100
	microsonde	36,78	-	3,55	28,99	3,85	2,65	13,58	-	89,50
	Vernaison	40,65	6,54	3,46	27,47	3,96	3,63	12,26	-	97,96
CsNd	théorique	35,38	5,93	2,97	38,70	3,38	2,22	11,41	-	100
	microsonde	37,42	-	3,06	34,88	3,60	2,40	12,51	-	93,95
	Vernaison	35,47	5,31	5,48	20,14	/	6,08	17,50	-	89,98

Série AlcLa

verre	composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M ₂ O	CaO	ZrO	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	total
LiLa	théorique	54.39	9.12	4.56	6.31	5.20	3.42	0.74	16.27	100
	microsonde	/	-	/	/	/	/	/	/	/
	Vernaison	53.05	8.44	4.35	6.54	7.28	5.40	1.63	15.36	102.05
NaLa	théorique	50,94	8,54	4,27	12,25	4,87	3,20	0,69	15,24	100
	microsonde	54,07	-	4,68	3,86	5,16	3,82	0,73	16,87	89,24
	Vernaison	45,50	7,47	3,99	11,18	4,80	2,96	0,71	15,53	92,13
KLa	théorique	47.89	8.03	4.02	17.50	4.58	3.01	0.65	14.33	100
	microsonde	/	-	/	/	/	/	/	/	/
	Vernaison	47.81	6.83	4.63	17.95	5.88	2.70	1.05	17.12	103.97
RbLa	théorique	40.85	6.85	3.42	29.64	3.90	2.57	0.56	12.22	100
	microsonde	/	-	/	/	/	/	/	/	/
	Vernaison	41.20	6.41	3.42	27.25	3.95	2.58	0.61	12.16	97.58
CsLa	théorique	35.50	5.95	2.98	38.84	3.39	2.23	0.48	10.62	100
	microsonde	/	-	/	/	/	/	/	/	/
	Vernaison	43.86	5.28	6.42	12.56	7.00	2.97	1.05	19.82	98.96

Série AlcterNd

verre	composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	M'O	ZrO	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	total
MgNd	théorique	51,38	8,62	4,31	12,36	3,53	3,23	16,57	-	100
	microsonde	54,47	-	4,55	3,71	6,18	3,30	17,88	-	90,29
	Vernaison	47,07	7,25	4,35	14,56	5,80	2,03	18,31	-	99,36
CaNd	théorique	50,68	8,50	4,25	12,19	4,84	3,19	16,35	-	100
	microsonde	54,91	-	4,57	4,09	4,87	3,22	17,44	-	89,27
	Vernaison	44,90	7,37	4,18	11,44	4,88	3,11	15,56	-	91,45
SrNd	théorique	48,68	8,16	4,08	11,71	8,59	3,06	15,70	-	100
	microsonde	54,91	-	4,57	4,09	4,87	3,22	17,44	-	91,37
	Vernaison	47,07	6,76	4,65	15,56	4,97	1,49	20,06	-	99,55
BaNd	théorique	46,76	7,84	3,92	11,25	12,21	2,94	15,08	-	100
	microsonde	50,30	-	4,35	4,06	13,26	3,30	16,63	-	92,06
	Vernaison	45,68	6,18	5,29	15,50	2,51	2,57	21,93	-	99,66

Série AlcterLa

verre	composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	M'O	ZrO	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	total
MgLa	théorique	51,64	8,66	4,33	12,42	3,55	3,25	0,70	15,45	100
	microsonde	55,37	-	4,68	2,50	5,94	4,03	0,62	17,03	90,26
	Vernaison	48,03	6,76	4,54	14,83	5,80	2,50	1,05	15,60	99,10
CaLa	théorique	50,94	8,54	4,27	12,25	4,87	3,20	0,69	15,24	100
	microsonde	54,07	-	4,68	3,86	5,16	3,82	0,73	16,87	89,24
	Vernaison	45,50	7,47	3,99	11,18	4,80	2,96	0,71	15,53	92,13
SrLa	théorique	48,92	8,20	4,10	11,77	8,64	3,08	0,66	14,63	100
	microsonde	52,16	-	4,50	4,06	13,56	3,50	5,18	15,96	99,01
	Vernaison	51,49	6,76	4,69	13,88	3,90	1,30	0,93	16,54	99,49
BaLa	théorique	46,97	7,88	3,94	11,30	12,27	2,95	0,64	14,05	100
	microsonde	49,69	-	4,59	4,94	13,84	2,98	0,64	15,19	91,93
	Vernaison	47,39	6,12	7,75	20,09	2,79	1,89	0,70	12,84	99,56

Série TR

verre	composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO	Nd ₂ O ₃	TR ₂ O ₃	total
La	théorique	50,94	8,54	4,27	12,25	4,87	3,20	0,69	15,24	100
	microsonde	54,07	-	4,68	3,86	5,16	3,82	0,73	16,87	89,24
	Vernaison	45,50	7,47	3,99	11,18	4,80	2,96	0,71	15,53	92,13
Pr	théorique	50.84	8.53	4.26	12.23	4.86	3.20	0.69	15.40	100
	microsonde	52.83	-	4.49	10.75	4.92	3.17	0.45	15.01	94.38
	Vernaison	50.49	6.92	3.21	9.84	5.88	1.82	1.13	19.66	98.96
Nd	théorique	50,68	8,50	4,25	12,19	4,84	3,19	16,35	-	100
	microsonde	54,91	-	4,57	4,09	4,87	3,22	17,44	-	89,27
	Vernaison	44,90	7,37	4,18	11,44	4,88	3,11	15,56	-	91,45
Sm	théorique	50.40	8.45	4.23	12.12	4.81	3.17	0.68	16.13	100
	microsonde	52.01	-	4.28	10.39	4.85	3.47	0.77	16.84	93.03
	Vernaison	47.07	6.92	4.63	14.29	5.32	2.16	1.52	17.74	99.64
Eu	théorique	50.32	8.44	4.22	12.11	4.81	3.16	0.68	16.26	100
	microsonde	50.84	-	4.01	10.91	4.76	3.56	0.80	15.64	90.84
	Vernaison	48.09	8.11	4.10	11.18	4.59	3.30	0.50	15.09	94.96
Gd	théorique	50.08	8.40	4.20	12.05	4.78	3.15	0.68	16.67	100
	microsonde	50.89	-	4.23	10.75	4.85	3.61	0.90	15.88	91.93
	Vernaison	50.64	8.89	7.27	11.19	4.65	3.32	0.50	13.53	99.99
Y	théorique	53.43	8.96	4.48	12.86	5.11	3.36	0.73	11.08	100
	microsonde	53.80	-	4.42	12.06	5.21	3.52	0.98	10.67	91.05
	Vernaison	49.33	8.40	4.38	12.17	5.12	3.53	0.46	10.22	93.62
Er	théorique	49.62	8.32	4.16	11.94	4.74	3.12	0.67	17.43	100
	microsonde	49.64	-	4.08	10.83	4.69	3.44	0.68	17.08	90.91
	Vernaison	47.00	8.66	4.20	11.46	4.55	5.90	0.47	16.66	98.89
Yb	théorique	49.36	8.28	4.14	11.87	4.72	3.10	0.67	17.86	100
	microsonde	49.74	-	3.98	10.58	4.77	3.13	0.64	17.87	91.17
	Vernaison	45.42	7.37	4.10	11.00	4.60	3.28	0.55	18.44	94.76
Lu	théorique	49.27	8.26	4.13	11.85	4.71	3.10	0.67	18.00	100
	microsonde	49.46	-	3.92	10.90	4.72	3.11	0.74	17.76	91.05
	Vernaison	44.46	8.44	4.01	11.26	4.53	3.16	0.44	17.51	93.80

Annexe 2

Clichés MEB

CaNaNdx-RL

R=0

RAS

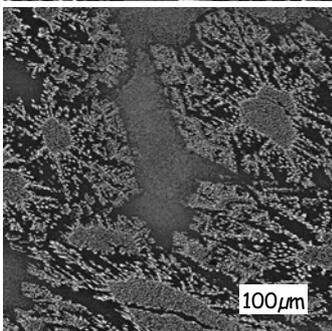
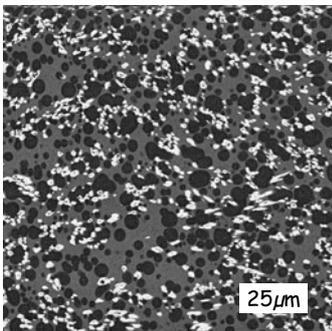
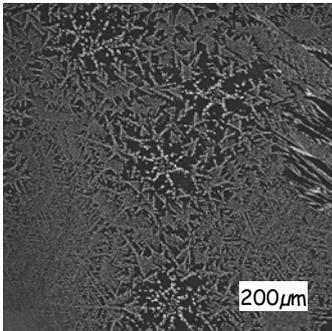
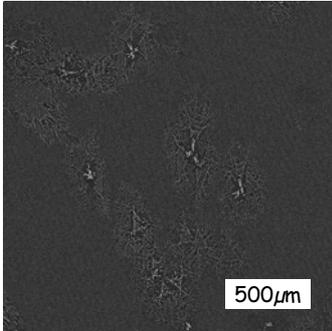
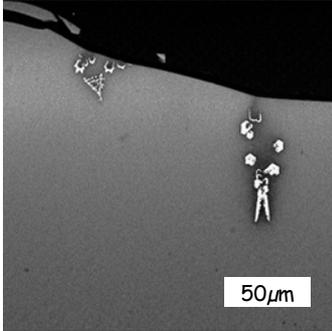
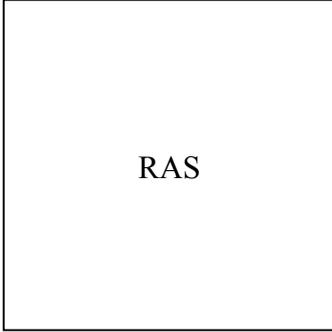
R=15

R=30

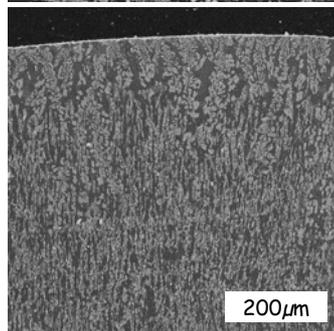
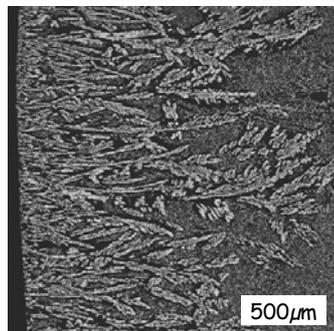
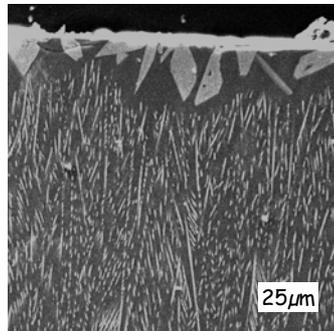
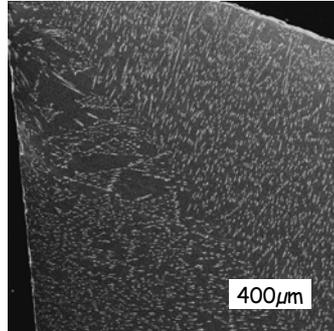
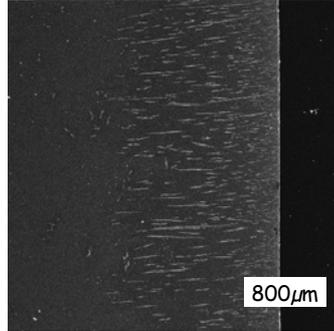
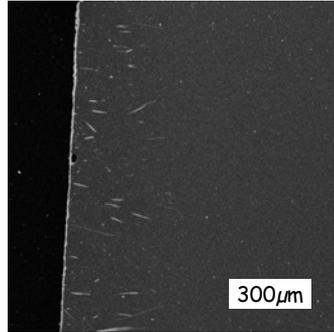
R=50

R=70

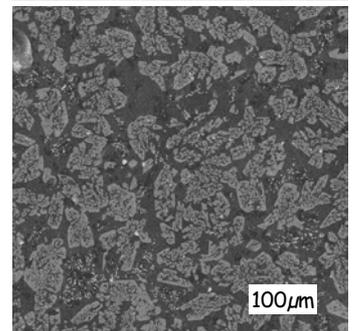
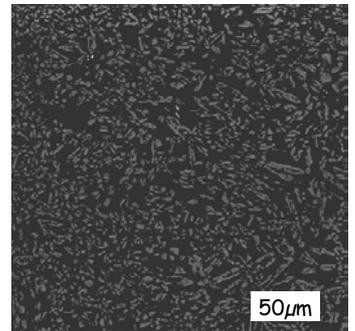
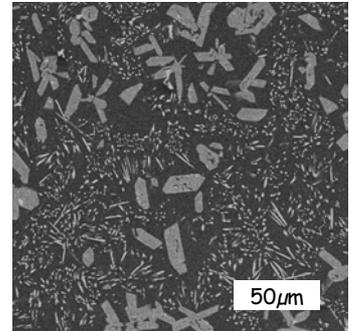
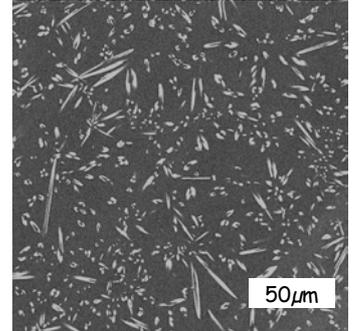
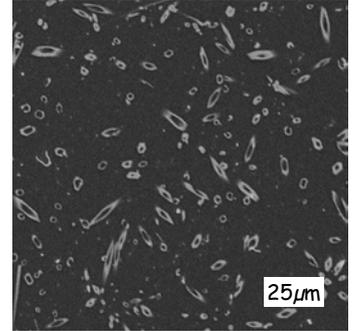
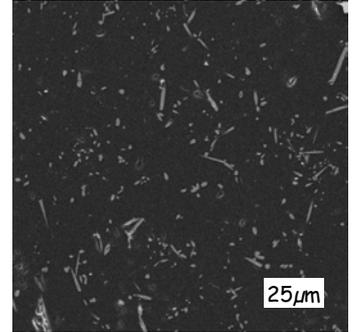
R=85



CaNaNdx-NC



CaNaNdx-NC-poudre

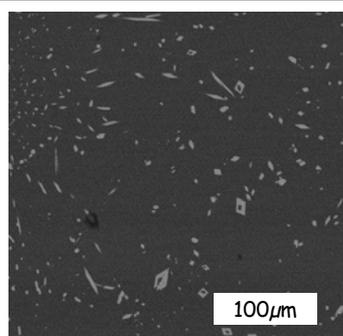
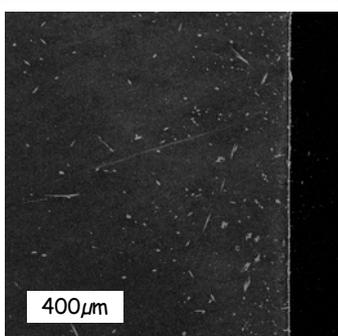
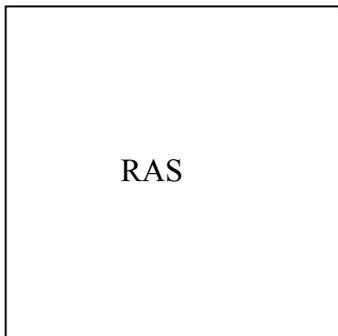


CaNaLax-RL

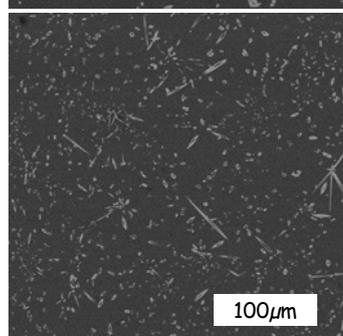
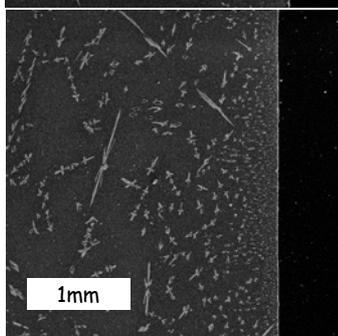
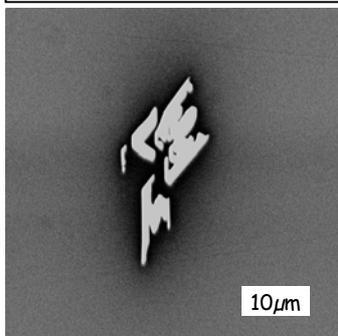
CaNaLax-NC

CaNaLax-NC-poudre

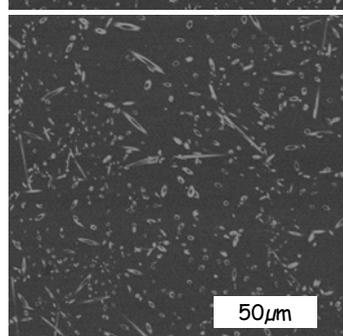
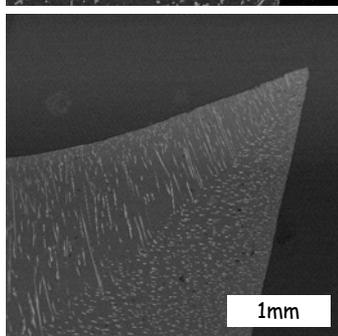
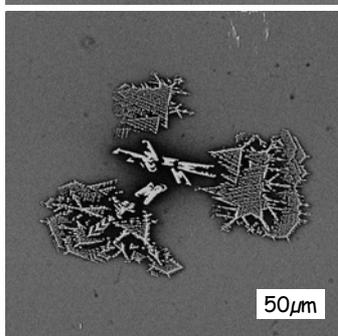
R=0



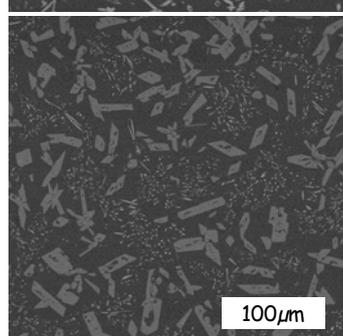
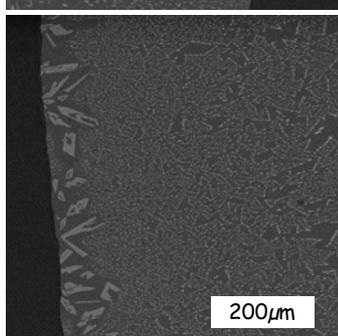
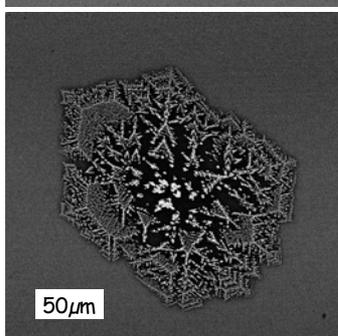
R=15



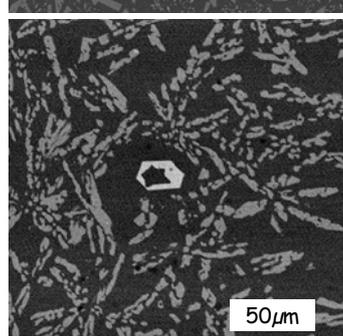
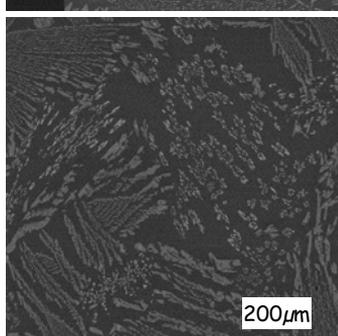
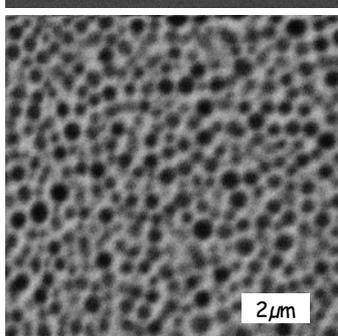
R=30



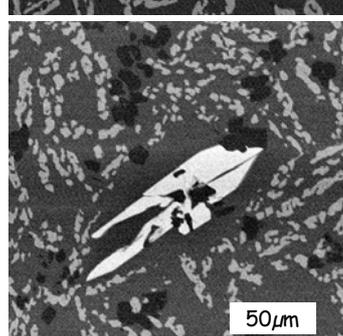
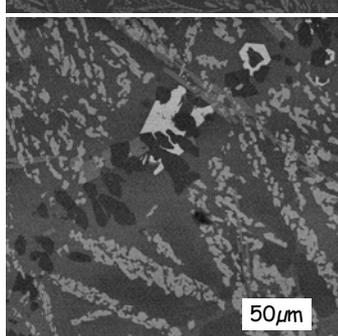
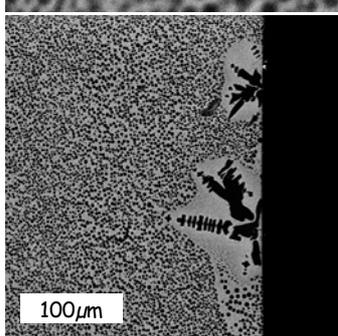
R=50



R=70



R=85

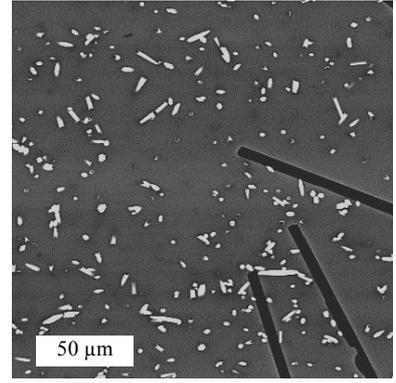
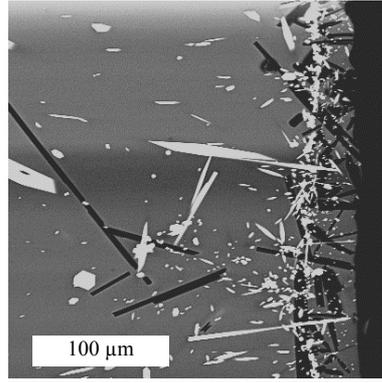
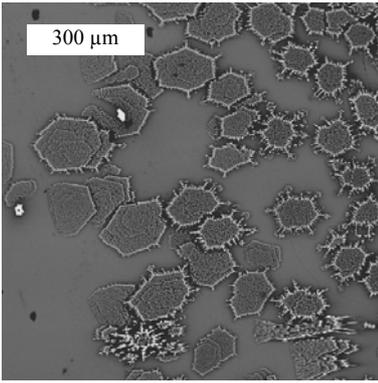


alcxNd-RL

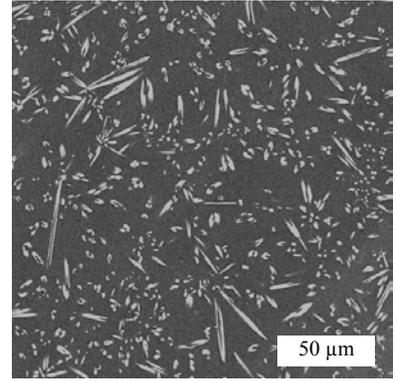
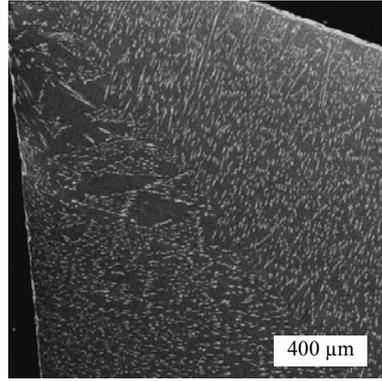
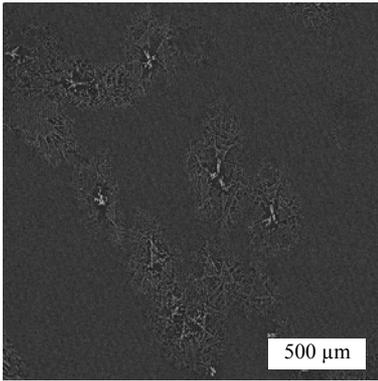
alcxNd-NC

alcxNd-NC-poudre

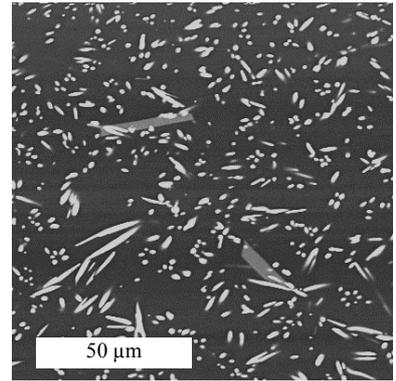
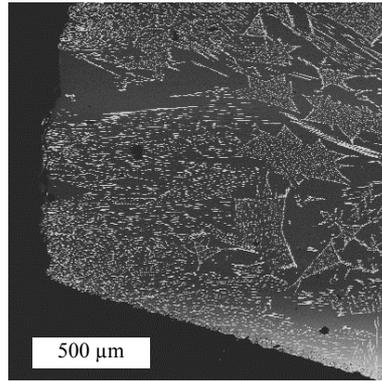
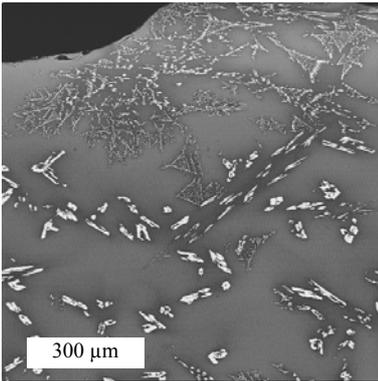
Li



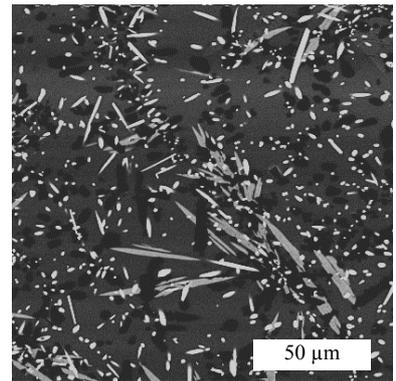
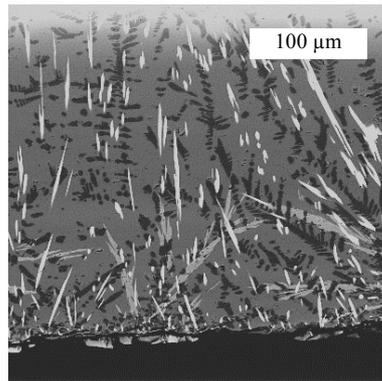
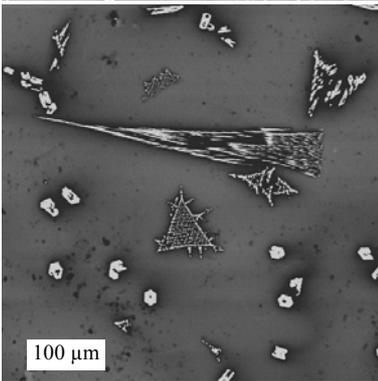
Na



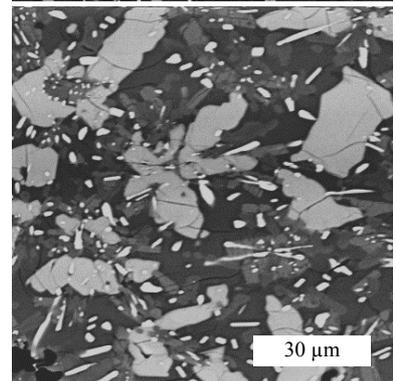
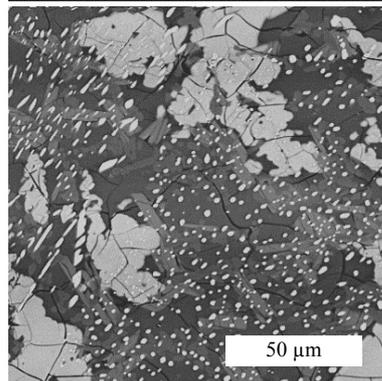
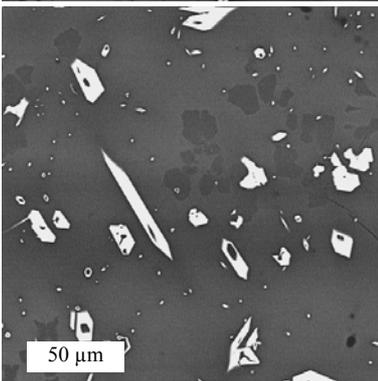
K



Rb



Cs

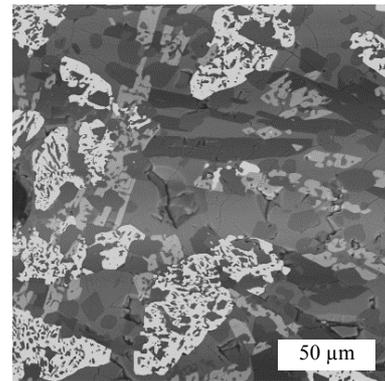
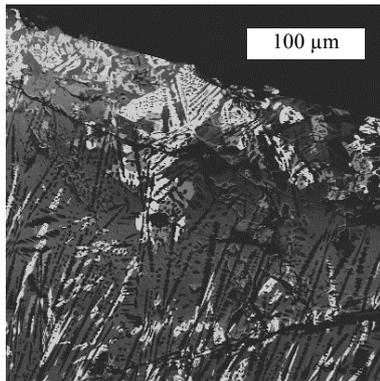
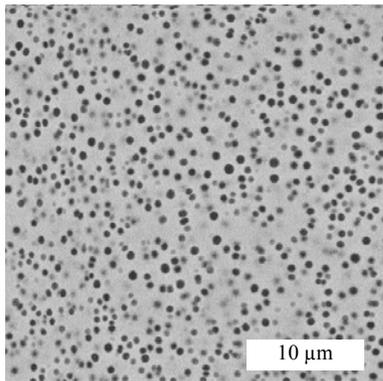


alcxLa-RL

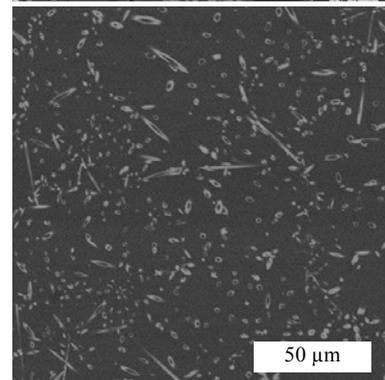
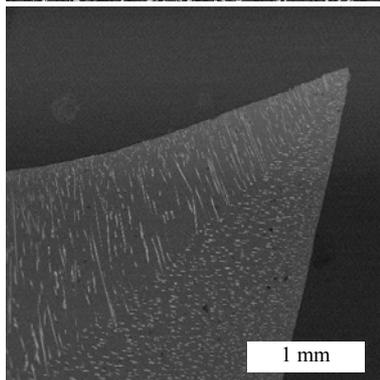
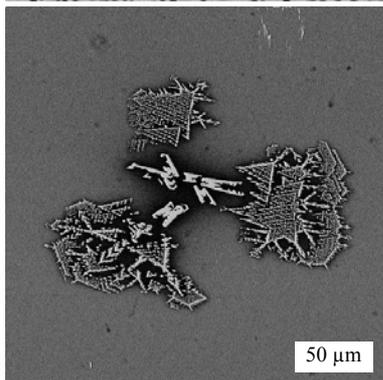
alcxLa-NC

alcxLa-NC-poudre

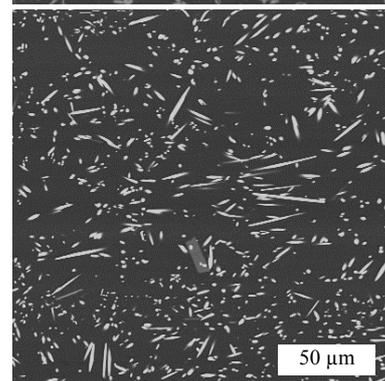
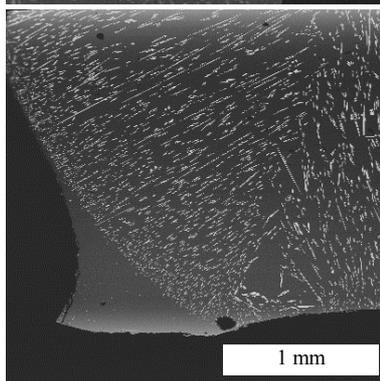
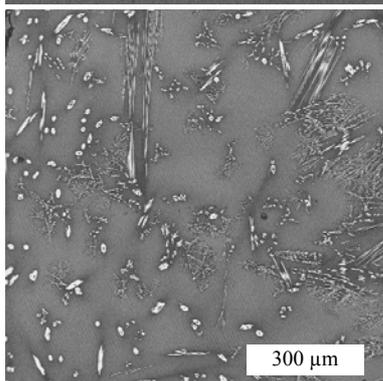
Li



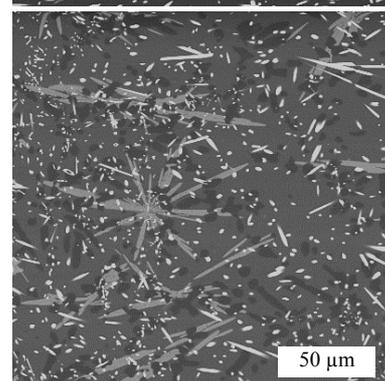
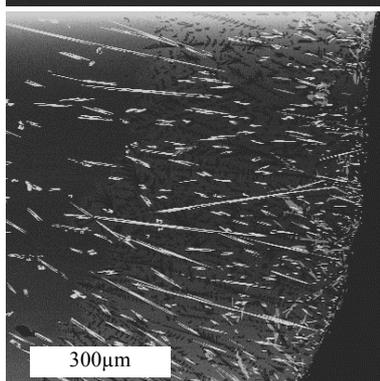
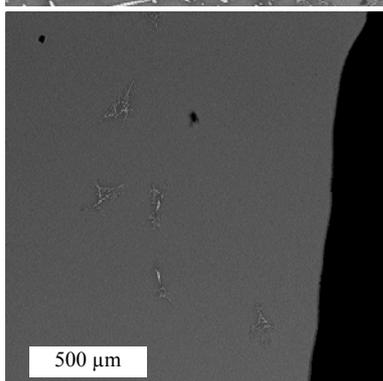
Na



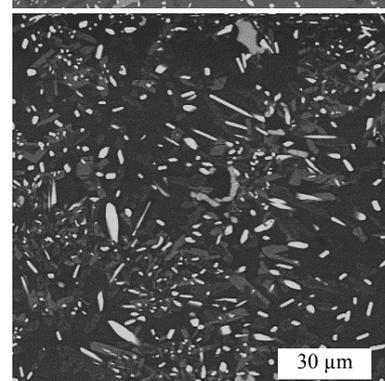
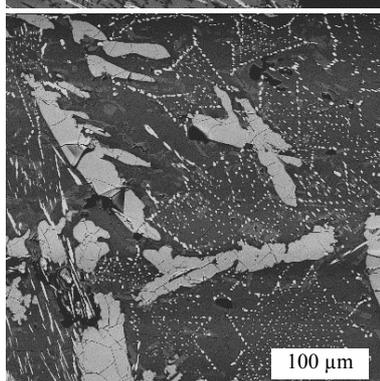
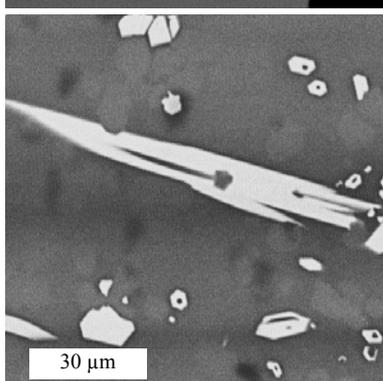
K



Rb



Cs

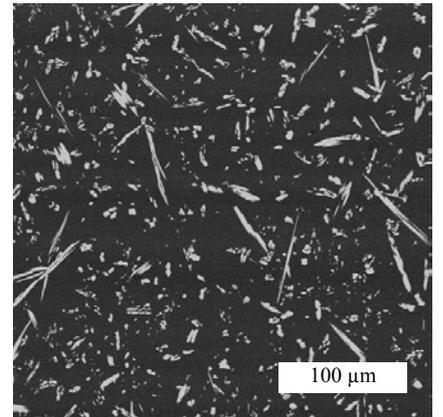
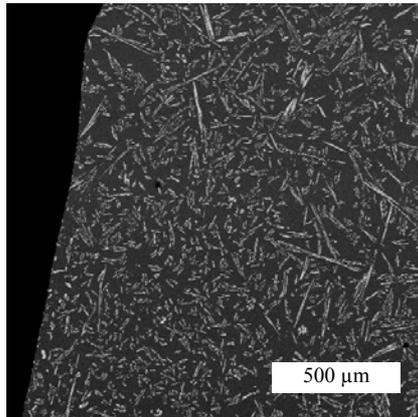
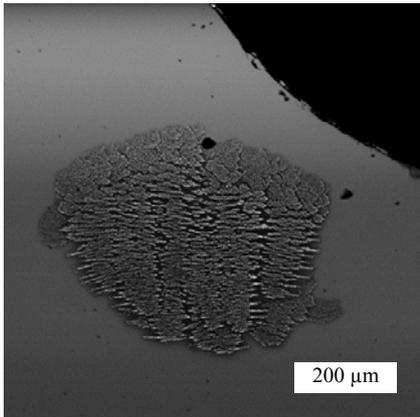


alcterxNd-RL

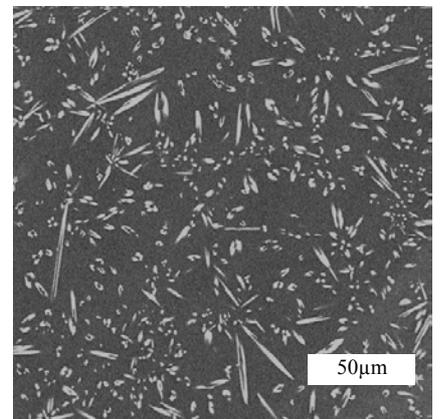
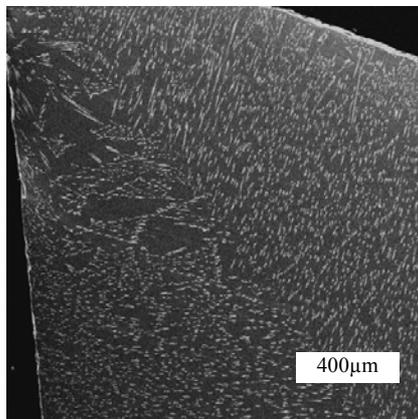
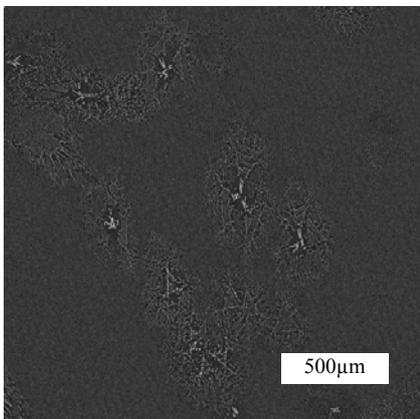
alcterxNd-NC

alcterxNd-NC-poudre

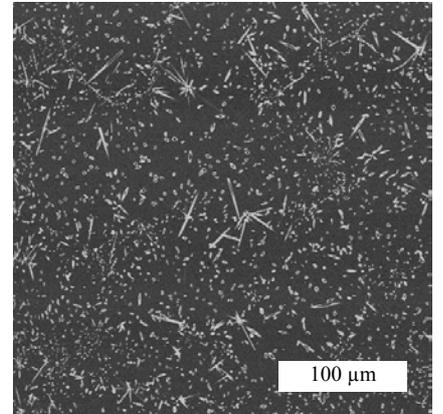
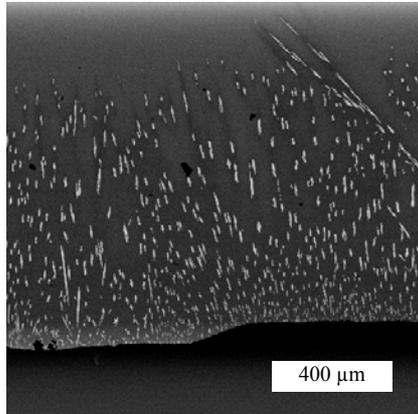
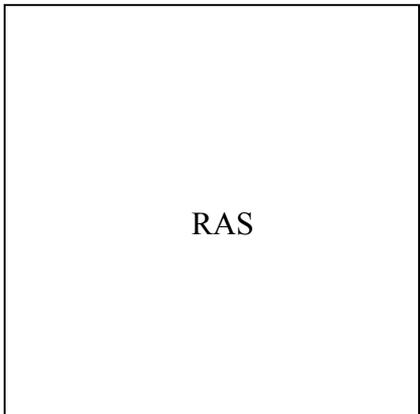
Mg



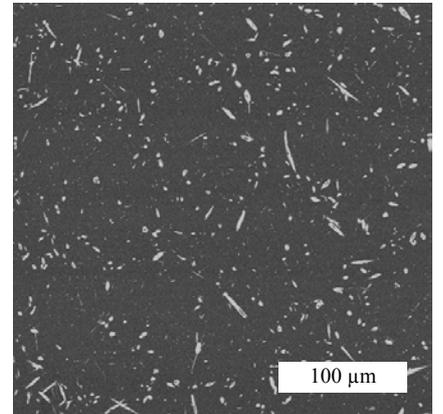
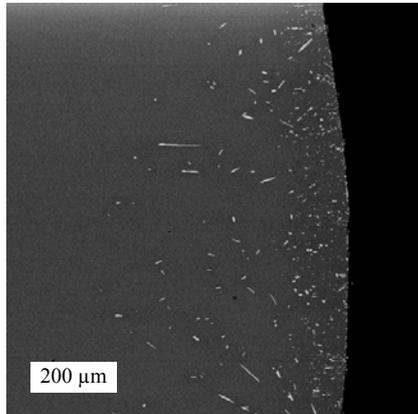
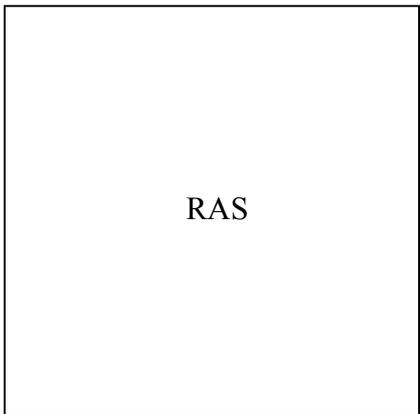
Ca



Sr



Ba

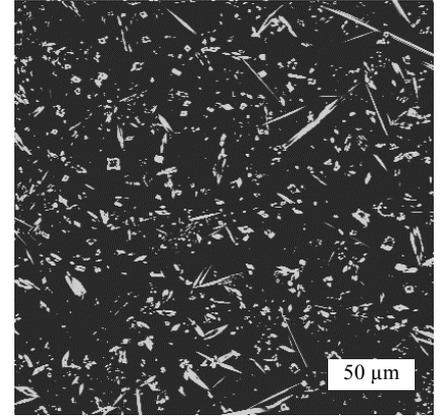
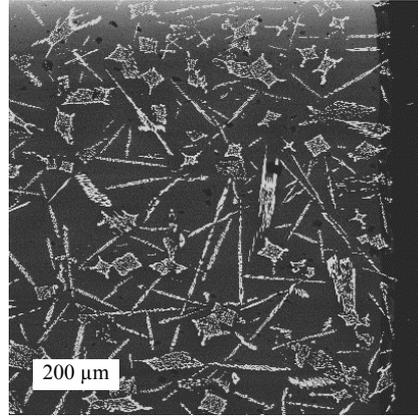
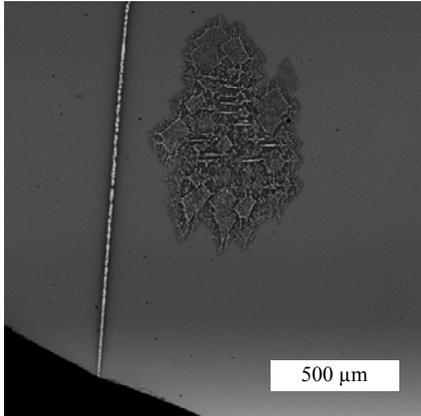


alcterxLa-RL

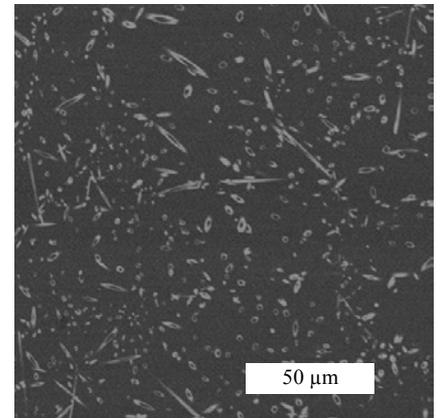
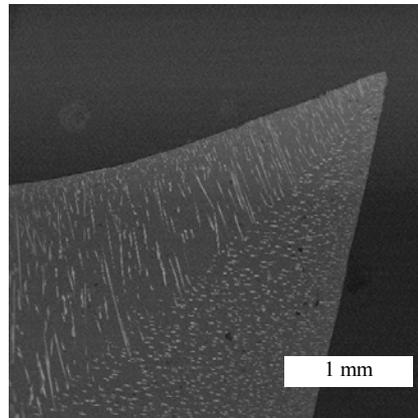
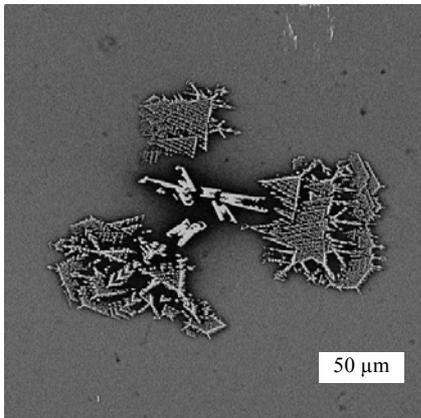
alcterxLa-NC

alcterxLa-NC-poudre

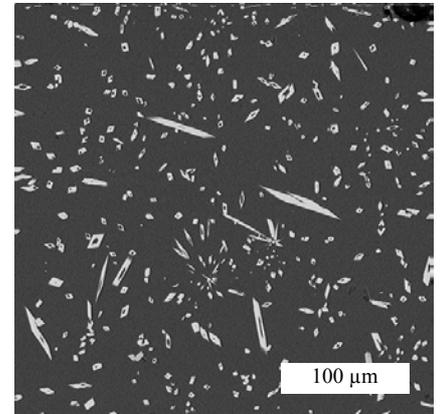
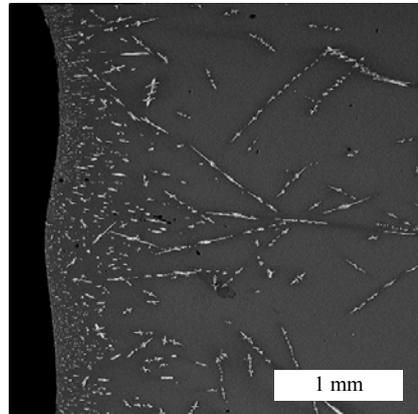
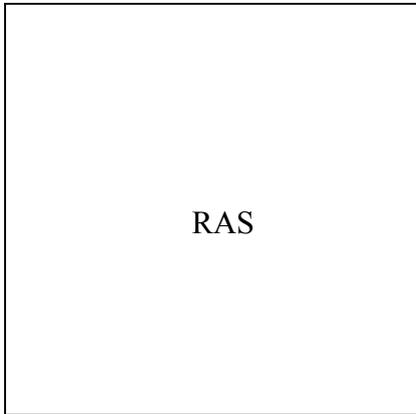
Mg



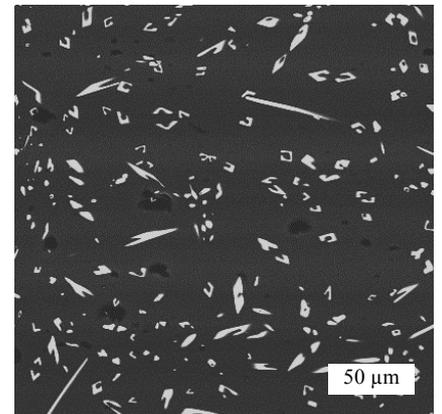
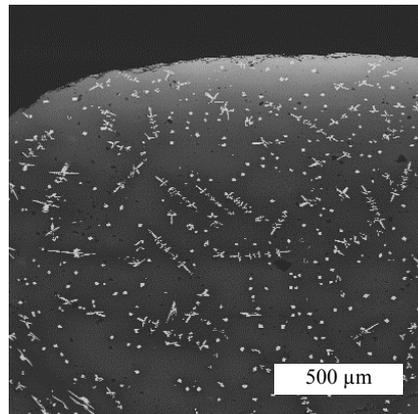
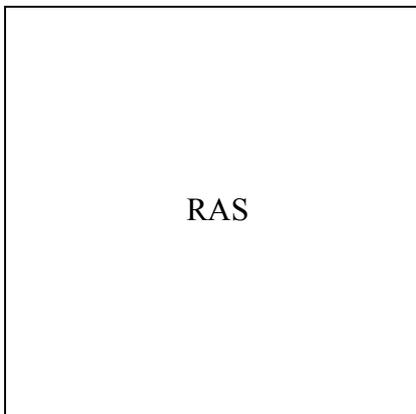
Ca



Sr



Ba

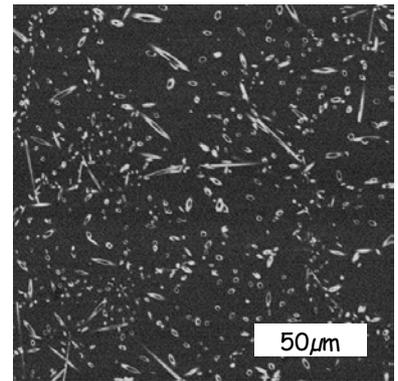
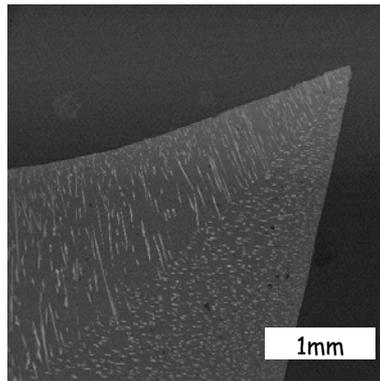
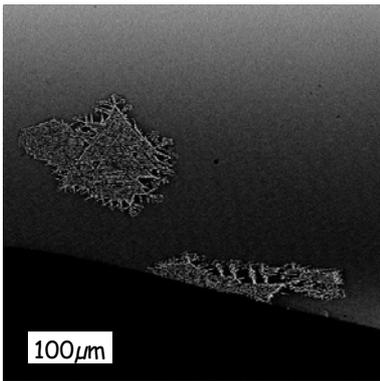


TR-RL

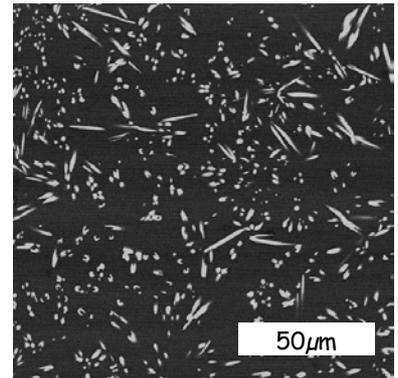
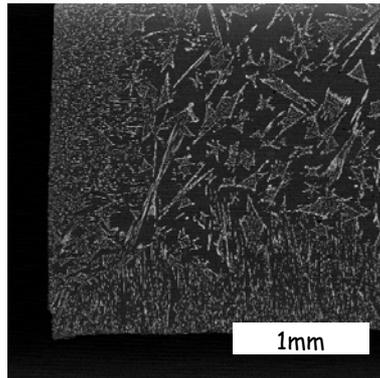
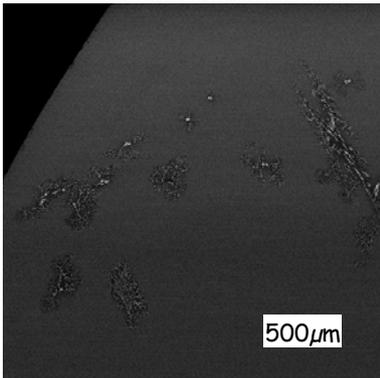
TR-NC

TR-NC-poudre

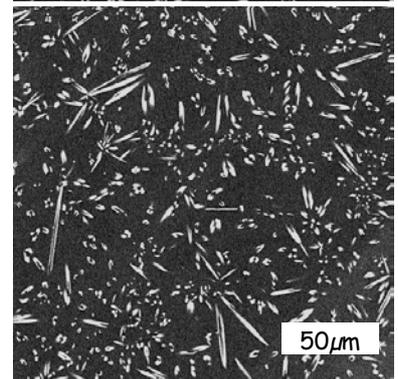
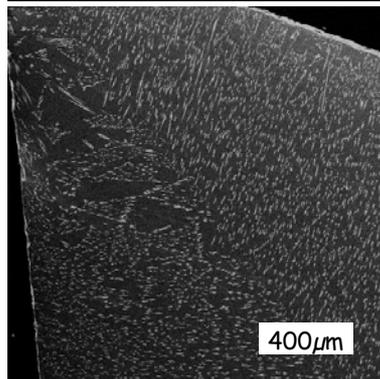
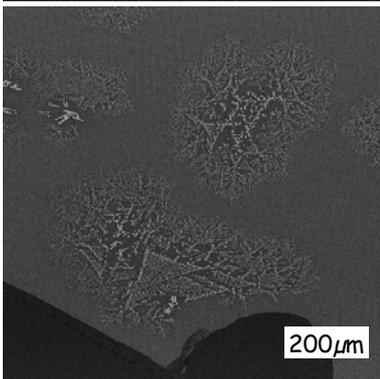
La



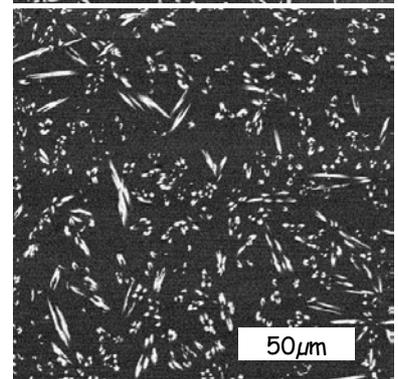
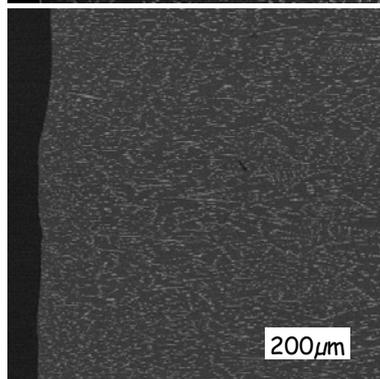
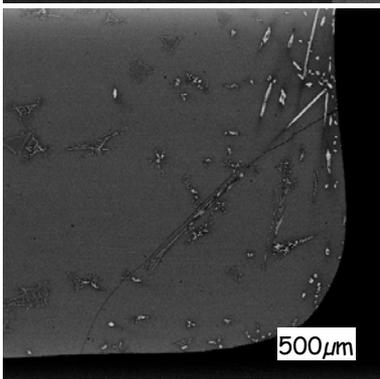
Pr



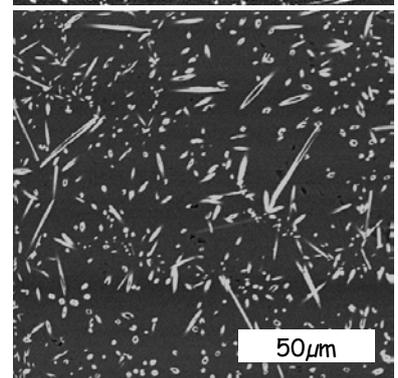
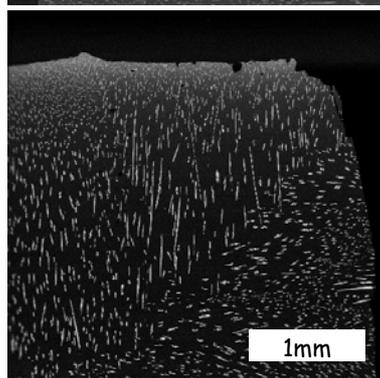
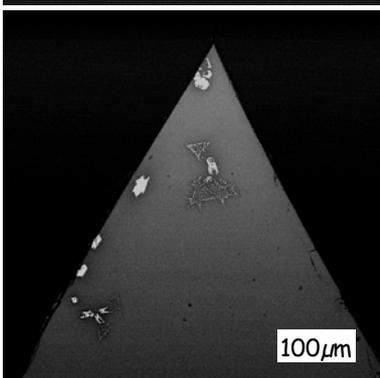
Nd



Sm



Eu

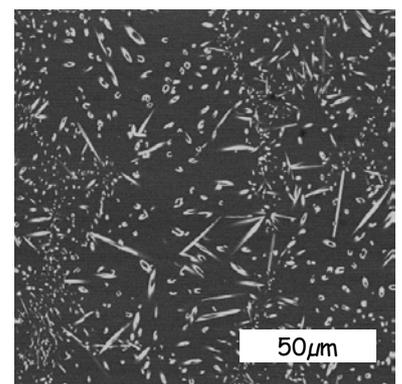
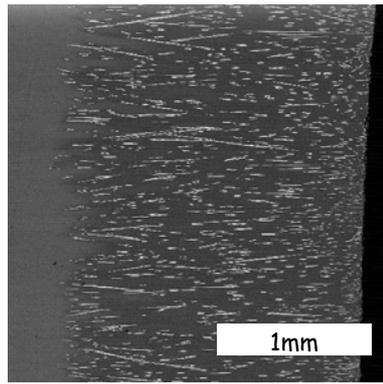
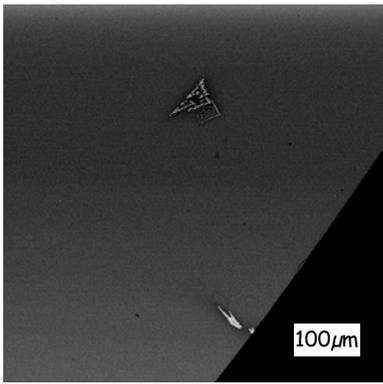


TR-RL

TR-NC

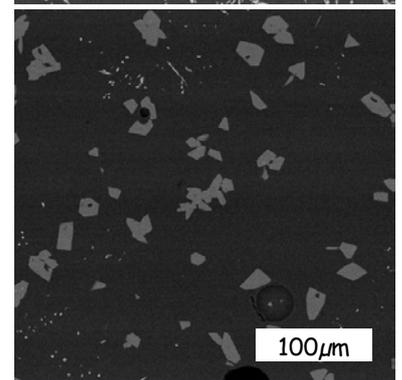
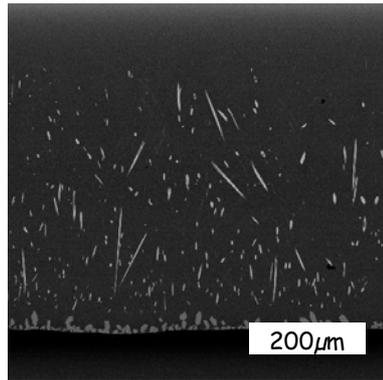
TR-NC-poudre

Gd



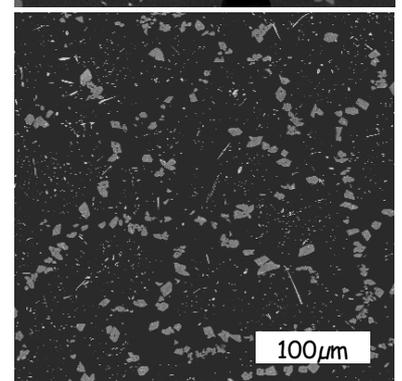
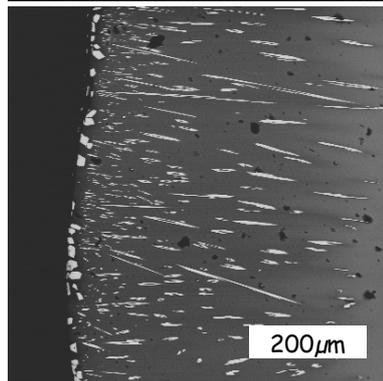
Y

RAS



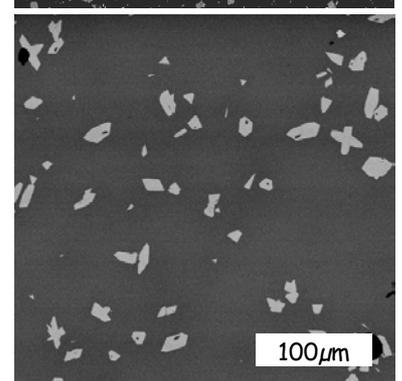
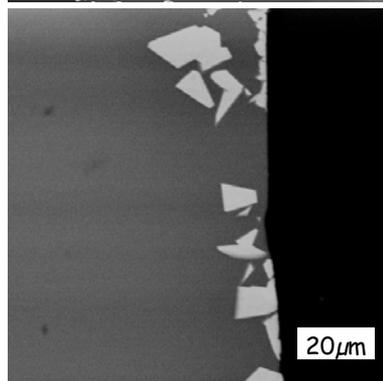
Er

RAS



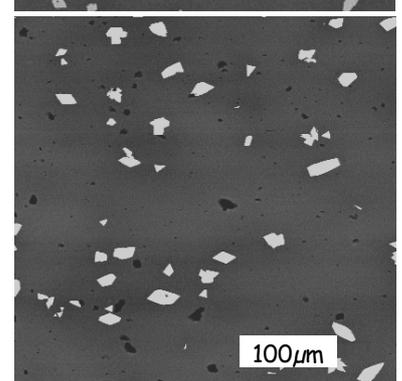
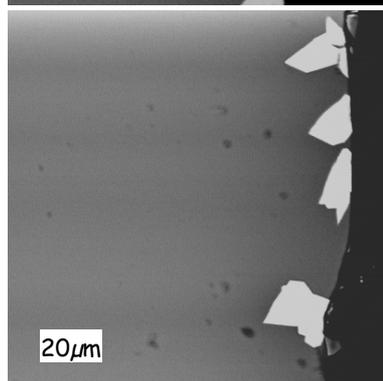
Yb

RAS



Lu

RAS



Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude d'un verre aluminoborosilicate de terre rare de composition molaire 61,81 SiO₂ – 3,05 Al₂O₃ – 8,94 B₂O₃ – 14,41 Na₂O – 6,33 CaO – 1,90 ZrO₂ – 3,56 Nd₂O₃, destiné au confinement des déchets issus du retraitement de combustibles nucléaires usagés à haut taux de combustion.

Au niveau structural, nous nous sommes intéressés principalement au rôle des ions modificateurs sur l'organisation du réseau vitreux par le biais de différents changements de composition : variation du rapport relatif Na/Ca et changement de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux. Les études par spectroscopies RMN et Raman nous ont permis de préciser la distribution de ces différents types d'ions au sein du réseau vitreux et également d'apporter des informations sur les phénomènes de compétition entre les ions alcalins et alcalino-terreux vis à vis de la compensation de charge des entités [AlO₄]⁻ et [BO₄]⁻. L'environnement du néodyme a pu être sondé par spectroscopies d'absorption optique et EXAFS ce qui a aboutit à une meilleure compréhension du mode d'insertion des ions Nd³⁺ au sein des zones silicatées du réseau vitreux.

En ce qui concerne le comportement en cristallisation, nous nous sommes intéressés à l'influence de la composition du verre sur sa cristallisation et en particulier sur la formation d'une phase apatite de composition Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂. Ces travaux ont notamment souligné le rôle important des ions terres rares et alcalino-terreux sur la cristallisation de la phase apatite.

Mots-clés :

Verre, Terre rare, Dévitrification, Structure, Apatite, RMN

Abstract

This work is devoted to the study of a rare earth aluminoborosilicate glass, which molar composition is 61,81 SiO₂ – 3,05 Al₂O₃ – 8,94 B₂O₃ – 14,41 Na₂O – 6,33 CaO – 1,90 ZrO₂ – 3,56 Nd₂O₃, and envisaged for the immobilization of nuclear wastes originating from the reprocessing of high discharge burn up spent fuel.

From a structural viewpoint, we investigated the role of the modifier cations on the arrangement of the glass network through different modifications of the glass composition : variation of the Na/Ca ratio and modification of the nature of the alkali and alkaline earth cations. The NMR and Raman spectroscopic techniques were useful to determine the distribution of modifier cations among the glass network and also to cast light on the competition phenomena occurring between alkali and alkaline earth cations for charge compensation of [AlO₄]⁻ and [BO₄]⁻ species. The neodymium local environment could be probed by optical absorption and EXAFS spectroscopies which enabled to better understand the insertion mode of Nd³⁺ ions among the silicate domains of the glass network.

Concerning the crystallization behavior we were interested in how the glass composition may influence the crystallization processes and especially the formation of the apatite phase of composition Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂. In particular, this work underlined the important role of both alkaline earth and rare earth cations on the crystallization of the apatite phase.

Keywords :

Glass, Rare earth, Devitrification, Structure, Apatite, NMR