



**HAL**  
open science

# Vitrification de déchets nucléaires de démantèlement riches en Mo, P et Zr. Etude structurale et microstructurale de leur incorporation dans un verre aluminoborosilicaté.

Sophie Achigar

► **To cite this version:**

Sophie Achigar. Vitrification de déchets nucléaires de démantèlement riches en Mo, P et Zr. Etude structurale et microstructurale de leur incorporation dans un verre aluminoborosilicaté.. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLC019 . tel-03550060

**HAL Id: tel-03550060**

**<https://pastel.hal.science/tel-03550060v1>**

Submitted on 31 Jan 2022

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à Chimie ParisTech

**Vitrification de déchets nucléaires de démantèlement riches en Mo, P et Zr. Etude structurale et microstructurale de leur incorporation dans un verre aluminoborosilicaté.**

Soutenue par

**Sophie ACHIGAR**

le 1<sup>er</sup> décembre 2020

Ecole doctorale n° 397

**Physique et chimie des matériaux**

Spécialité

**Chimie des matériaux**

Composition du jury :

Philippe BARBOUX Professeur, Chimie ParisTech	<i>Président du jury</i>
Nadia PELLERIN Maître de conférence, Université d'Orléans	<i>Rapportrice</i>
Jean ROCHERULLÉ Professeur, Université de Rennes 1	<i>Rapporteur</i>
Annie PRADEL Directrice de recherche, Université de Montpellier	<i>Examinatrice</i>
Elise REGNIER Ingénieur de recherche, CEA Marcoule	<i>Co-encadrante</i>
Daniel CAURANT Chargé de recherche, Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>



## Remerciements

Ces travaux de thèse font partie du projet DEM’N’MELT, au sein duquel collaborent le CEA, Orano et ECM Technologies. Il s’agit d’un projet accompagné par l’Andra dans le cadre du programme « Nucléaire de Demain » des Investissements d’avenir, sélectionné lors de l’appel à projets Andra « Optimisation de la gestion des déchets radioactifs de démantèlement », organisé en coopération avec l’Agence Nationale de la Recherche (ANR).



Tout d’abord je souhaite remercier tous les membres du jury de ce travail de thèse : **Philippe Barboux**, qui m’a fait l’honneur et le plaisir d’accepter de le présider, **Nadia Pellerin** et **Jean Rocherullé**, rapporteurs de ce manuscrit, **Annie Pradel** qui en a été examinatrice et enfin **Thibault Charpentier**, **Benjamin Frasca** et **Sophie Schuller**.

J’ai effectué mes deux premières années de thèse au sein de l’Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), dans l’équipe PCMTH. Je remercie **Michel Mortier**, directeur de l’IRCP, ainsi que **Didier Gourier** et **Gilles Wallez**, qui se sont succédé à la tête de l’équipe PCMTH, de m’y avoir accueillie. Ma dernière année s’est déroulée au CEA de Marcoule au sein du Service d’Etude de Vitriification et des procédés hautes Températures (SEVT) et plus précisément au Laboratoire de Développement et d’Etude des Matrices de Conditionnement (LDMC). Je remercie **Florence Bart**, chef du SEVT, ainsi qu’**Olivier Pinet** et **Isabelle Giboire**, chefs successifs du LDMC pour m’y avoir reçue régulièrement pendant les deux premières années de thèse et ensuite accueillie à plein temps la dernière année. Je suis tout particulièrement reconnaissante à Isabelle et Florence de m’avoir aidée, aiguillée et soutenue dans les moments charnières de cette thèse.

Au jour le jour cette thèse a été encadrée par **Daniel Caurant**. Merci Daniel d’avoir minutieusement suivi ce travail, d’autant plus à distance cette dernière année et également pour nos discussions scientifiques, et tes relectures attentives. L’encadrement côté Chimie Paris a été réalisé en duo avec **Odile Majérus**. J’ai beaucoup apprécié la complémentarité de vos deux approches et surtout, Odile, cette capacité que tu as de cerner très rapidement les points clé du travail et d’avoir une vision d’ensemble. Merci également pour ta grande humanité et gentillesse. Côté Marcoule, **Elise Régnier** a encadré ce travail de bout en bout. Elise, ça a été un réel plaisir de travailler avec toi, tu as été une encadrante hors pair ! Merci pour tes conseils avisés, ton aide durant cette thèse, particulièrement lors de mon arrivée à Marcoule, sans oublier les moments partagés en dehors du travail (et tout particulièrement les samedis matins de

confinement au locavor). Je suis également reconnaissante à **Isabelle Hugon** d'avoir suivi mon travail à ces débuts.

Pendant cette thèse j'ai donc eu deux laboratoires d'accueil. Je remercie les équipes PCMTH et MPOE de Chimie Paris Tech. Un merci particulier à **Jean-François**, sans qui le laboratoire ne pourrait pas tourner, **Marie-Hélène** avec qui j'ai partagé le bureau, **Gilles** et **Pascal** qui m'ont aidée pour la DRX, **Philippe Vermaut** pour le MEB/MET et **Mélanie** que j'ai eu le plaisir d'encadrer le temps d'un stage. Je souhaite aussi avoir un mot pour **Ikrame**, pour sa gentillesse et son aide sur toute la partie administrative, et pour l'équipe des travaux pratiques, **Julien**, **Sebastiana** et **Peggy** avec qui j'ai passé de bons moments. Une pensée appuyée pour les thésards, qui ont fini et ceux en cours de thèse à qui je souhaite bon courage ! Merci également à **Thibault Charpentier** et **Mélanie Moskura**, du CEA Saclay, pour m'avoir initiée à la RMN, à **Michel Fialin** et **Nicolas Rividi** pour la microsonde et **Nicolas Menguy** pour les analyses MET.

Un immense merci à toute l'équipe du LDMC du CEA Marcoule qui a fait de cette dernière année de thèse un très bon moment. Il y règne une bonne ambiance et une bienveillance savamment cultivée par **Isabelle**. J'y ai été accueillie chaleureusement et j'ai pu m'y sentir bien dès mon arrivée et m'y épanouir. Je suis reconnaissante à **Pascale**, pour son travail indispensable sur toute la partie administrative. Ensuite, je souhaite souligner ici l'investissement de toute l'équipe de techniciens, **Charlène**, **Sylvain M.**, **Thierry**, **Valérie**, **Virginie**, **Morgane**, **Nans** qui nous permettent de travailler dans les meilleures conditions. Je mets un petit mot pour Charlène, pour son aide technique mais surtout pour le plaisir que j'ai eu d'occuper le bureau d'à côté et de pouvoir discuter si souvent avec elle. Je remercie également tous les ingénieurs du LDMC, **Maxime**, **Sylvain V.**, **Annabelle**, **Julia**, **Damien**, **Muriel**, pour leur sympathie et leur aide à chaque fois que j'en avais besoin. J'ai une pensée spéciale pour Maxime, qui, en plus d'être le collègue idéal, est devenu au-delà de la thèse un véritable ami. Merci également à **Lionel** et **Nicole** du LCLT pour les discussions scientifiques très enrichissantes, et **Cathy** et **Blandine** de l'installation pour leur bienveillance et leur aide tout le long de la thèse.

Il est impossible de parler de cette dernière année de thèse au CEA sans mentionner les non-permanents qui animent le laboratoire et surtout les pauses déjeuners : **Cloé**, **Morgane**, **Olivier**, **Erik**, **Norma**, **Luiz**, **Rafael**, **Raphaël**, **Marianne**, **Florian**. Une spéciale dédicace à Cloé, qui a été là pour moi pendant toute cette dernière année et à Morgane pour nos instants potins. Quand je pense aux bons moments de cette année, j'y associe également les thésards du LCLT, **Leïla**, **Léa**, **Mélanie**, **Nicolas**, **Sathya**, **Amreen**, **Kamalesh** et **Thibault**.

Enfin, je finirai par un mot pour mes proches. Mes ami.e.s bayonnais.e.s et de Chimie Paris : vous avez toujours été là et j'ai pu encore une fois mesurer la chance que j'ai de vous avoir. Ma

famille, et particulièrement mes parents, mon frère et mes grand-mères. Un merci à Benjamin qui m'a soutenue depuis le début. Merci à vous tous !



# Sommaire

**Introduction générale.....1**

**Chapitre 1 - Contexte de l'étude et état de l'art sur l'incorporation des éléments Mo, P, Zr dans les verres silicatés.....9**

**1. Le démantèlement des installations nucléaires ..... 11**

1.1. Généralités..... 11

1.2. Les déchets issus du démantèlement ..... 14

**2. Le projet DEM'N'MELT ..... 15**

2.1. Cible du projet DEM'N'MELT..... 16

2.2. La technologie de vitrification ..... 18

2.3. La thèse dans le cadre du projet DEM'N'MELT – Objectif..... 21

**3. Insertion du phosphore, du molybdène et du zirconium dans les systèmes silicatés : état de l'art..... 22**

3.1. La structure du réseau vitreux ..... 22

3.2. Le phosphore dans les verres silicatés..... 30

3.3. Le molybdène dans les verres silicatés..... 45

3.4. Incorporation conjointe de P et Mo dans les verres ..... 55

3.5. Le zirconium dans les verres silicatés ..... 58

**4. Conclusion du Chapitre 1..... 62**

**5. Références bibliographiques du Chapitre 1 ..... 64**

**Chapitre 2 - Synthèses et méthodes expérimentales.....79**

**1. Stratégie ..... 81**

1.1. Objectifs ..... 81

1.2. Les différentes séries d'échantillons élaborés ..... 82

**2. Synthèse des échantillons ..... 90**

2.1. Les échantillons vitreux ..... 90

2.2. Céramiques  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ ..... 92

**3. Techniques d'analyses employées..... 93**



## Sommaire

3.1.	Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	93
3.2.	Diffraction des Rayons X (DRX).....	93
3.3.	Microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayon X à dispersion (EDX).....	95
3.4.	Microscope électronique à transmission (MET) .....	97
3.5.	Microsonde électronique .....	97
3.6.	Raman.....	98
<b>4.</b>	<b>Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....</b>	<b>98</b>
4.1.	Eléments de théorie .....	98
4.2.	Caractéristiques expérimentales .....	99
<b>5.</b>	<b>Références bibliographiques du Chapitre 2 .....</b>	<b>101</b>

## Chapitre 3 - Etude du système complexe proche du système industriel.....103

<b>1.</b>	<b>Objectifs de l'étude .....</b>	<b>105</b>
<b>2.</b>	<b>Etude des températures de transition vitreuse.....</b>	<b>108</b>
2.1.	Etude des échantillons de la série 1 .....	108
2.2.	Comparaison des trois séries d'échantillons .....	109
<b>3.</b>	<b>Caractérisation microstructurale des échantillons .....</b>	<b>110</b>
3.1.	Etude des échantillons de la série 1 .....	110
3.2.	Etude des échantillons de la série 2.....	120
3.3.	Etude de l'échantillon de la série 3 .....	126
<b>4.</b>	<b>Bilan du Chapitre 3.....</b>	<b>130</b>
4.1.	Incorporation de Mo, P et Zr .....	130
4.2.	Analyse qualitative de la viscosité .....	131
4.3.	Application au projet DEM'N'MELT.....	132
4.4.	Simplification du système pour les séries suivantes .....	132
<b>5.</b>	<b>Références bibliographiques du Chapitre 3 .....</b>	<b>133</b>

## Chapitre 4 - Incorporation du phosphore dans les verres simplifiés.....137

<b>1.</b>	<b>Objectifs de l'étude .....</b>	<b>139</b>
<b>2.</b>	<b>Propriétés thermiques : évolution de la température de transition vitreuse.....</b>	<b>140</b>
<b>3.</b>	<b>Effet du phosphore sur la microstructure des échantillons de la série Px.....</b>	<b>140</b>
3.1.	Limite de démixtion de la fonte .....	140

## Sommaire

3.2.	Evolution microstructurale des échantillons de la série Px .....	142
3.3.	Etude quantitative de la cristallisation des échantillons de la série Px .....	148
3.4.	Bilan de l'étude microstructurale .....	151
<b>4.</b>	<b>Etude structurale de la phase <math>\gamma</math>-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> .....</b>	<b>152</b>
4.1.	Caractéristiques structurales de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	152
4.2.	Caractéristiques chimiques de $\gamma$ -Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	155
4.3.	Céramiques Na <sub>3-2x</sub> Ca <sub>x</sub> PO <sub>4</sub> .....	161
4.4.	Etude d'un échantillon sans calcium .....	164
<b>5.</b>	<b>Rôle structural de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les échantillons de la série Px .....</b>	<b>165</b>
5.1.	Etude structurale des échantillons trempés de la série Px .....	165
5.2.	Etude structurale des échantillons refroidis lentement .....	181
<b>6.</b>	<b>Effet de la modification du ratio Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'incorporation du phosphore....</b>	<b>187</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusion du Chapitre 4.....</b>	<b>191</b>
7.1.	Mécanisme d'incorporation du phosphore dans la matrice vitreuse .....	191
7.2.	Mise en perspective des résultats de la série Px avec l'étude des verres de composition plus complexe du Chapitre 3 .....	192
<b>8.</b>	<b>Références bibliographiques du Chapitre 4 .....</b>	<b>194</b>

## **Chapitre 5 - Incorporation du molybdène seul puis en présence de phosphore dans les verres simplifiés.....203**

<b>1.</b>	<b>Etude de la série d'échantillons à teneur variable en MoO<sub>3</sub>.....</b>	<b>203</b>
1.1.	Objectifs de l'étude .....	204
1.2.	Propriétés thermiques : évolution de la température de transition vitreuse .....	204
1.3.	Etude microstructurale de la série Mox.....	205
1.4.	Etude structurale de la série Mox .....	213
<b>2.</b>	<b>Effet de l'incorporation simultanée de P et Mo .....</b>	<b>219</b>
2.1.	Objectifs de l'étude .....	219
2.2.	Etude de la série d'échantillons à 3 %mol de MoO <sub>3</sub> et à teneur variable en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – série Mo <sub>3</sub> Px.....	220
2.3.	Etude de la série d'échantillons à 6 %mol de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et à teneur variable en MoO <sub>3</sub> – série P <sub>6</sub> Mox .....	235
2.4.	Conclusion sur l'étude des séries Mo <sub>3</sub> Px et P <sub>6</sub> Mox.....	236
2.5.	Influence du changement de composition de la matrice vitreuse.....	237
<b>3.</b>	<b>Conclusion du Chapitre 5.....</b>	<b>240</b>
3.1.	Incorporation de MoO <sub>3</sub> seul dans la matrice .....	240

## Sommaire

3.2. Incorporation conjointe de P et Mo dans la matrice.....	241
<b>4. Références bibliographiques du Chapitre 5 .....</b>	<b>241</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>243</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>253</b>
Annexe 1 : Modèle de Bray.....	255
Annexe 2 : Système $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{M}'\text{O}$ – domaine 2.....	260
Annexe 3 : Analyses des compositions chimiques.....	263
Annexe 4 : Thermogrammes ATD.....	268
Annexe 5 : Mise en évidence de la phase $\text{CsLiMoO}_4$ pour l'échantillon 10.Mo50 <sub>RL</sub> .....	272
Annexe 6 : Quantification des phases présentes dans les échantillons hétérogènes et répartition des éléments entre ces phases.....	274
Annexe 7 : Modélisation par affinement Rietveld des diagrammes de rayons X des échantillons P6 <sub>Tr</sub> et P8 <sub>Tr</sub> .....	282
Annexe 8 : Calcul de la quantité maximale de $\text{Na}_3\text{PO}_4$ susceptible de cristalliser pour les compositions P4, P6, P8.....	287
Annexe 9 : DRX in situ de l'échantillon P6 <sub>Tr</sub> .....	288
Annexe 10 : Etude structurale des verres résiduels P6 <sub>VR</sub> , P8 <sub>VR</sub> , P6 <sub>VR</sub> CaØ, P6 <sub>VR</sub> Ca5.....	291
Annexe 11 : Compensateurs de charge nécessaires et en présence dans les échantillons des série Px, Mox, P6Mox et Mo3Px.....	301
Annexe 12 : Compléments aux analyses RMN des séries Px (Chapitre 4) et Mox (Chapitre 5).....	303
Annexe 13 : Analyse STEM-EDX de l'échantillon Mo3P2 <sub>Tr</sub> .....	309
Annexe 14 : Etude de la série d'échantillons à 6 %mol de $\text{P}_2\text{O}_5$ et à teneur variable en $\text{MoO}_3$ – série P6Mox.....	311



# **Introduction générale**



## **Introduction générale**

Aujourd'hui en France, près de soixante ans après le début de l'industrie électronucléaire, les premières installations arrivent en fin de vie. Différentes raisons peuvent conduire à la mise à l'arrêt d'une installation nucléaire : l'achèvement des programmes de recherche ou de production qui y sont menés, l'obsolescence des équipements, une maintenance devenue trop coûteuse ou l'évolution de la réglementation. L'enjeu du démantèlement est de taille car il faut **assurer une fermeture propre du cycle de vie des installations nucléaires.**

Pour appréhender la problématique de l'assainissement et du démantèlement nucléaire, il faut dans un premier temps évoquer le cycle du combustible nucléaire. On peut distinguer trois grandes étapes. Tout d'abord les étapes en amont du cycle qui consistent à extraire l'uranium, l'enrichir (pour certains pays) et le convertir pour fabriquer le combustible utilisé dans les réacteurs. Ensuite vient l'étape d'utilisation de ce combustible, au sein des réacteurs des centrales nucléaires. Puis, à la fin de son utilisation dans le réacteur, le combustible peut être considéré comme un déchet ultime à stocker (comme en Suède et aux Etats-Unis) ou être retraité, comme c'est le cas en France, au Royaume-Uni ou au Japon. Ainsi, dans ces pays, le retraitement du combustible a pour objectif de séparer les matières valorisables (uranium résiduel et plutonium) des déchets ultimes. Ceci permet, d'un côté, de réutiliser le plutonium pour la fabrication de combustible dit Mox, et de l'autre, de diminuer le volume et la radiotoxicité des déchets à conditionner. Les déchets ultimes de haute activité renfermant produits de fission et actinides mineurs, sont ensuite vitrifiés dans une matrice borosilicatée, destinée à être stockée en couche géologique profonde [1]. Les opérations effectuées sur le combustible usé constituent ce que l'on appelle l'aval du cycle.

Ainsi, **l'assainissement-démantèlement nucléaire concerne plusieurs types d'installations**, on en compte trois grandes catégories [2]. Les deux premières sont les réacteurs nucléaires et les installations du cycle du combustible (en amont et en aval du cycle), cités dans le paragraphe précédent. La troisième correspond aux sites endommagés lors d'accidents nucléaires. **Toutes ces opérations d'assainissement-démantèlement conduisent à des déchets qu'il faut conditionner. Ces déchets peuvent présenter des natures et des niveaux de radioactivité extrêmement variés.** A titre d'exemple, lors du démantèlement des réacteurs et des installations du cycle, une grande majorité du volume des déchets est de faible ou très faible activité et provient de la démolition des installations (matériaux de structure,...). Le

démantèlement des installations du cycle du combustible peut quant à lui conduire à **des déchets d'activité plus élevée (moyenne ou haute). Ils résultent par exemple de dépôts d'encrassement dans les installations de traitement du combustible usé** [3].

Afin d'appuyer les opérations de démantèlement, depuis 2016 le **projet DEM'N'MELT** qui regroupe le CEA, Orano, ECM Technologies et l'Andra dans le cadre du programme « Nucléaire de Demain » du programme d'Investissements d'Avenir (PIA), cherche à mettre au point une technologie de vitrification des déchets radioactifs issus du démantèlement d'installations nucléaires [4]. **Les déchets ciblés sont ceux de moyenne ou haute activité.** Le but est de développer un procédé innovant de vitrification de ces déchets pouvant être transporté directement sur le site à démanteler et permettant la production de colis de déchets adaptés aux spécifications des filières de gestion existantes. Pour mettre au point ce procédé, il est nécessaire de **réaliser préalablement des études sur l'incorporation des déchets de démantèlement considérés dans le verre choisi.**

L'un des cas d'étude du projet DEM'N'MELT, sur lequel porte ces travaux de thèse, est l'usine UP1 de Marcoule, ancienne usine de retraitement du combustible usé aujourd'hui en démantèlement. Les déchets considérés ici pour la vitrification sont de moyenne ou haute activité et proviennent de dépôts d'encrassement des installations de retraitement accumulés au cours du fonctionnement de l'usine. La principale espèce radioactive du déchet est le  $^{137}\text{Cs}$ , radionucléide dont la période est de 30 ans. Par ailleurs, ces déchets sont notamment riches en Mo, P et Zr, éléments à force de champ élevée susceptibles d'avoir une solubilité limitée. En outre, la caractéristique majeure de ces déchets est leur grande variabilité de composition. En effet, les prélèvements effectués montrent que leur composition varie d'un équipement à l'autre de l'usine en démantèlement voire au sein d'un même équipement. **Il apparaît donc nécessaire de déterminer au préalable, au moyen d'études en laboratoire, la capacité de la matrice vitreuse envisagée à incorporer, par solubilisation dans sa structure, ces déchets de composition variable. Cela afin d'apporter des éléments solides de connaissance sur la structure et la microstructure des colis de verre qui seront élaborés lors du conditionnement des déchets de démantèlement.** Lors de ces essais de vitrification, un adjuvant aluminoborosilicaté riche en oxydes alcalins et alcalino-terreux, sera utilisé afin d'incorporer les déchets après fusion (1100 °C) et refroidissement. Il s'agit ici de **garantir une bonne connaissance de la façon dont vont être incorporés les déchets de démantèlement au sein des colis.** Pour les colis obtenus, les exigences en termes d'homogénéité et de durabilité chimique du matériau vitreux sont différentes de celles qui peuvent exister lors de la vitrification des solutions de produits de fission issues du retraitement du combustible : une cristallisation partielle du verre au sein des colis n'est a priori pas exclue. Cela nécessite cependant une description précise de la nature des cristaux susceptibles de se former et une



évaluation de leur impact sur la localisation des radionucléides présents dans les déchets ( $^{137}\text{Cs}$  dans le cas présent).

Ce travail de thèse réalisé à l'Institut de Recherche de Chimie Paris et au CEA de Marcoule s'est décomposé en deux axes. Le premier axe de nos travaux a consisté à se placer dans un système non radioactif (adjuvant de vitrification + déchet) proche du système industriel envisagé (usine UPI de Marcoule), que l'on désignera par la suite par « système complexe », et à étudier l'incorporation du déchet dans l'adjuvant de vitrification aluminoborosilicaté choisi. Ceci à la fois dans le liquide lors de la fusion à 1100 °C et dans le verre obtenu après refroidissement contrôlé (1 °C.min<sup>-1</sup>) simulant le refroidissement naturel du cœur des colis<sup>1</sup>. Le but du premier axe de nos travaux était double :

- Tout d'abord, il s'agissait de réaliser une étude complète sur l'influence de la variation possible de la composition du déchet (caractéristique majeure des déchets de démantèlement considérés ici), sur son incorporation dans le liquide en fusion et dans la matrice (séparation de phase et/ou cristallisation) et sur leur température de transition vitreuse. Cette étude a été réalisée à la teneur en déchet envisagée pour le procédé DEM'N'MELT (10 %mass par colis de verre).
- Puis de mettre en évidence les principaux éléments du déchet pouvant conduire à ces phénomènes de séparation de phase ou de cristallisation dans le liquide en fusion ou au cours du refroidissement de ce dernier et d'identifier le plus précisément possible les phases formées (distribution, composition, structure).

Dans le deuxième axe de ce travail de thèse, les études se sont concentrées sur les éléments du déchet qui sont apparus comme à l'origine des phénomènes de séparation de phases et/ou de cristallisation au cours du premier axe d'étude, à savoir le phosphore et le molybdène comme nous le verrons. Par rapport au premier axe, le système a été simplifié pour en faciliter l'étude au moyen notamment de la RMN, en considérant comme verre de base un verre du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$  auquel ont été ajoutés des teneurs croissantes en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$  séparément ou simultanément. Cela avait pour but de permettre une compréhension fine des phénomènes de solubilisation puis de ségrégation de ces oxydes en fonction de leur concentration. Pour chacun de ces oxydes pris séparément il s'agissait d'abord :

- de déterminer leur limite d'incorporation à la fois dans la fonte à la température de fusion (1100 °C) et au cours du refroidissement du verre dans des conditions proches des conditions industrielles (1 °C.min<sup>-1</sup>),

---

<sup>1</sup> NBP : le refroidissement contrôlé de 1 °C/min se base sur les données existantes des conteneurs CSD-V. Le refroidissement du colis issu du procédé IN-CAN MELTER n'a pas été mesuré à ce jour.

## *Introduction générale*

- d'identifier la nature des phases qui se séparent et/ou cristallisent au cours du refroidissement,
- d'étudier les modifications structurales au sein du réseau vitreux aluminoborosilicaté et de déterminer sous quelle forme  $P_2O_5$  et  $MoO_3$  s'incorporent au sein de ce réseau.

Une fois l'incorporation de ces oxydes étudiée séparément, ils ont également été étudiés en les introduisant simultanément dans le verre simplifié. En effet, comme la teneur des différents éléments du déchet peut varier, P et Mo peuvent coexister en quantités significatives dans le déchet industriel. Il s'agissait ici d'étudier principalement l'impact de la présence simultanée de P et Mo sur la microstructure des verres obtenus pour déterminer si des « synergies positives ou négatives » sur la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation existent dans le cas présent. On s'est donc attaché à :

- déterminer les limites d'incorporation de chacun des oxydes  $P_2O_5$  et  $MoO_3$ , à la fois dans la fonte à la température de fusion et au cours du refroidissement représentatif de celui en cœur de conteneurs dans les conditions industrielles, afin de déterminer si celles-ci sont modifiées lorsque les deux oxydes coexistent,
- identifier les phases qui cristallisent au refroidissement,
- étudier l'influence de l'incorporation conjointe de  $P_2O_5$  et  $MoO_3$  sur la microstructure des matériaux obtenus.

Ce manuscrit est organisé en 5 chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique et est constitué de deux parties. Tout d'abord la problématique du démantèlement est présentée. Ensuite, une deuxième partie détaille les éléments bibliographiques sur la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté et l'incorporation de trois oxydes spécifiques du déchet considéré dans notre étude à savoir  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$  et  $ZrO_2$ . Les différentes compositions de verres étudiées, les conditions générales de synthèse de ces verres et les différentes techniques d'analyses microstructurales et structurales utilisées au cours de nos travaux sont décrites dans le chapitre 2. Les chapitres 3, 4 et 5 présentent et discutent ensuite les différents résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Le chapitre 3 se consacre à l'étude du système complexe, proche du système industriel et permet de déterminer quels oxydes du déchet peuvent conduire à des séparations de phases et des cristallisations. Ensuite, le chapitre 4 présente l'étude de l'incorporation de  $P_2O_5$  dans le système simplifié, d'un point de vue microstructural et structural. Enfin, le chapitre 5 présente tout d'abord les caractéristiques microstructurales et structurales de l'incorporation de  $MoO_3$  seul dans le verre simplifié avant d'étudier l'incorporation conjointe des oxydes  $MoO_3$  et  $P_2O_5$  en terme de microstructure.

## **Références de l'introduction**

- [1] B. Bonin, F. Bazile, A. Marvy, G. Ouzounian, Les déchets nucléaires : Etat des lieux et perspectives, EDP Sciences, 2011.
- [2] M. Lecomte, B. Bonin, L'assainissement - démantèlement des installations nucléaires, E-den, une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, (2018) 7–11.
- [3] C. Girolid, S. Francois, L. Petit, S. Catherin, T. Prevost, E. Fourcy, A. Viand, French innovative processes in the field of thermal treatment for decommissioning and legacy waste, in: Waste Manag., Phenix, United States, 2018. <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02339255/>.
- [4] CEA, Orano, ECM Technologies, DEM'N'MELT Vitrification IN CAN pour le conditionnement de déchets HA/MA-VL issus d'opérations de démantèlement, (2015). [https://www.andra.fr/sites/default/files/2019-09/Fiche projet Dem%27N%27Melt VF-FR.pdf](https://www.andra.fr/sites/default/files/2019-09/Fiche%20projet%20Dem%27N%27Melt%20VF-FR.pdf).



# Chapitre 1

## Contexte de l'étude et état de l'art sur l'incorporation des éléments Mo, P, Zr dans les verres silicatés

<b>1. Le démantèlement des installations nucléaires .....</b>	<b>11</b>
1.1. Généralités.....	12
1.1.1. Définition du démantèlement .....	12
1.1.2. Les objets à démanteler et leurs spécificités .....	12
1.1.3. Les acteurs du démantèlement en France .....	13
1.1.4. La fin de vie d'une installation nucléaire de base .....	14
1.2. Les déchets issus du démantèlement.....	14
1.2.1. Les différents types de déchets issus du démantèlement .....	14
1.2.2. La gestion des déchets issus du démantèlement.....	15
<b>2. Le projet DEM'N'MELT .....</b>	<b>15</b>
2.1. Cible du projet DEM'N'MELT.....	16
2.1.1. Cas d'étude : l'usine UPI de Marcoule.....	16
2.1.2. Les déchets à traiter .....	17
2.2. La technologie de vitrification .....	18
2.2.1. L'INCAN MELTER .....	18
2.2.2. La matrice de confinement .....	20
2.2.3. Caractéristiques requises pour le colis de déchet.....	21
2.3. La thèse dans le cadre du projet DEM'N'MELT – Objectif.....	21
<b>3. Insertion du phosphore, du molybdène et du zirconium dans les systèmes silicatés : état de l'art.....</b>	<b>22</b>
3.1. La structure du réseau vitreux .....	22
3.1.1. Système $SiO_2 - M_2O$ ( $M$ : alcalin).....	23
3.1.2. Système $SiO_2 - B_2O_3 - M_2O$ .....	23
3.1.3. Système $SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - Al_2O_3$ .....	25
3.1.4. Influence de la nature du cation modificateur de réseau sur les réseaux (alumino)borosilicatés .....	28

3.2.	Le phosphore dans les verres silicatés.....	30
3.2.1.	<i>Verres du système <math>SiO_2 - P_2O_5</math></i> .....	32
3.2.2.	<i>Verres du système <math>SiO_2 - P_2O_5 - M_2O - M'O</math></i> .....	34
3.2.3.	<i>Verres du système <math>SiO_2 - B_2O_3 - M_2O - P_2O_5</math> (<math>M = Na</math> ou <math>K</math>)</i> .....	37
3.2.4.	<i>Cristallisation des phases phosphatées dans les systèmes silicatés</i> .....	40
3.3.	Le molybdène dans les verres silicatés .....	45
3.3.1.	<i>Etat d'oxydation, coordinence et spéciation du molybdène</i> .....	46
3.3.2.	<i>Conséquence de l'ajout de <math>MoO_3</math> sur la matrice vitreuse</i> .....	47
3.3.3.	<i>Influence de <math>MoO_3</math> sur la température de transition vitreuse</i> .....	48
3.3.4.	<i>Phénomènes de cristallisation</i> .....	48
3.4.	Incorporation conjointe de P et Mo dans les verres .....	55
3.5.	Le zirconium dans les verres silicatés .....	58
3.5.1.	<i>Etat d'oxydation, coordinence et spéciation du zirconium</i> .....	58
3.5.2.	<i>Conséquence de l'ajout de <math>ZrO_2</math> sur la matrice vitreuse</i> .....	60
3.5.3.	<i>Influence de <math>ZrO_2</math> sur les propriétés physiques du verre</i> .....	60
3.5.4.	<i>Phénomènes de cristallisation</i> .....	61
<b>4.</b>	<b>Conclusion du Chapitre 1</b> .....	<b>62</b>
<b>5.</b>	<b>Références bibliographiques du Chapitre 1</b> .....	<b>64</b>

## **Chapitre 1**

# **Contexte de l'étude et état de l'art sur l'incorporation des éléments Mo, P, Zr dans les verres silicatés**

Dans ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord le contexte du démantèlement des installations nucléaires. Ensuite, une étude bibliographique détaillera la structure des verres silicatés pouvant renfermer du bore et de l'aluminium et l'incorporation de  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$  et  $ZrO_2$  dans ces systèmes.

### **1. Le démantèlement des installations nucléaires**

Une installation nucléaire a une durée d'exploitation limitée. L'achèvement des programmes de recherche ou de production qui y sont menés, l'obsolescence des équipements, une maintenance devenue trop coûteuse ou l'évolution de la réglementation sont autant de raisons qui peuvent conduire à sa mise à l'arrêt. Ainsi, soixante ans après le début de l'industrie nucléaire, les premières installations arrivent en fin de vie et doivent être démantelées. L'enjeu est de taille car il faut s'assurer une fermeture propre du cycle de vie des installations nucléaires, pour laisser des sites assainis [1].

Le démantèlement de sites nucléaires a déjà débuté. Il est estimé que dans le monde, en 2015, 139 réacteurs étaient en cours de démantèlement et 11 étaient complètement démantelés, 165 installations de recherches étaient en cours de démantèlement et 431 démantelées et 198 installations du cycle étaient en cours de démantèlement pour 172 démantelées [2]. En France, en 2017, 35 installations nucléaires de tout type étaient en cours de démantèlement ou définitivement arrêtées [3].

Dans cette partie, nous présenterons les différents aspects qui définissent le démantèlement et nous détaillerons les déchets qui en résultent, et leur devenir.

## **1.1. Généralités**

### **1.1.1. Définition du démantèlement**

Le terme « démantèlement » concerne l'ensemble des opérations techniques réalisées après l'arrêt définitif d'une installation nucléaire, afin d'atteindre un état final visé permettant son déclassement. Le déclassement correspond aux opérations administratives et réglementaires destinées soit à classer une installation nucléaire dans une catégorie inférieure, soit à supprimer le classement initial. Les opérations techniques du démantèlement peuvent comprendre, par exemple, des opérations de démontage d'équipements, d'assainissement des locaux et des sols, de démolition éventuelle de structure du génie civil (déconstruction), de traitement, de conditionnement, d'évacuation et d'élimination des déchets produits, radioactifs ou non [4].

En France, l'assainissement et le démantèlement des installations nucléaires sont menés dans le cadre réglementaire de la loi n°2006-686 relative à la transparence et à la sécurité en matière de nucléaire dans le respect des exigences de sûreté et dans un contexte économique contraint. Le contrôle lors du déroulement des opérations est réalisé par les autorités de sûreté nucléaire (Autorité de Sûreté Nucléaire pour le civil et Autorité de Sûreté Nucléaire de Défense pour le militaire) [1].

### **1.1.2. Les objets à démanteler et leurs spécificités**

On parlera dans cette partie des Installations Nucléaires de Base (INB), c'est-à-dire des installations nucléaires fixes, par opposition aux installations nucléaires mobiles comme les navires à propulsion nucléaire.

#### **1.1.2.1. Les installations industrielles**

Les installations industrielles à démanteler se répartissent en trois catégories principales : les réacteurs nucléaires, les installations du cycle du combustible et les sites ou installations accidentés. Pour chacune de ces trois catégories, les niveaux d'activité<sup>1</sup> et les teneurs des radionucléides présents sont différents. Même si la stratégie de démantèlement est similaire, les problèmes rencontrés, les opérations effectuées et les volumes à gérer sont spécifiques [1]. Un aperçu de ces spécificités est présenté dans le Tableau 1.

---

<sup>1</sup> Activité : nombre de transitions nucléaires spontanées par unité de temps pour un radionucléide ou un mélange de radionucléides. Elle s'exprime en becquerel (Bq), le nombre de désintégrations par seconde.



Tableau 1 : Les spécificités de l'assainissement - démantèlement des diverses installations nucléaires [1].

	<b>Installations du cycle</b>	<b>Réacteurs</b>	<b>Post-accident</b>
<b>Radionucléides</b>	Produits de fission et actinides	Produits d'activation <sup>2</sup>	Produits de fission et actinides
<b>Activité</b>	Variable, de très faible à moyenne	Très faible à faible	Faible à très forte
<b>Objets à traiter</b>	Béton, tuyaux, cuve	Structures acier et béton	Structures acier, béton, corium, eau et sols contaminés
<b>Opérations à mettre en œuvre</b>	Découpage et décontamination <sup>3</sup> des structures	Découpage et décontamination des structures	Décapage des sols, traitement d'eau contaminée, découpage et décontamination des structures, confinement du corium
<b>Volumes à traiter</b>	Faibles	Importants	Importants
<b>Problèmes spécifiques</b>	Reconstitution de l'historique de l'installation, risques de criticité		A court terme : urgence, accessibilité et environnement très irradiant A long terme : gestion des déchets

### 1.1.2.2. Les installations de recherche

En ce qui concerne les installations de recherche, chacune d'elles est unique, en raison d'une grande diversité de type et de taille d'installation. Ainsi, le démantèlement se fait au cas par cas [5].

### 1.1.3. Les acteurs du démantèlement en France

Les opérateurs industriels sont EDF et Orano. EDF a en cours de démantèlement 9 réacteurs industriels tandis qu'Orano s'occupe du démantèlement d'installations anciennes du cycle du combustible, comme les usines de traitement – recyclage de la Hague, ou Eurodif à Pierrelatte [1].

Le CEA quant à lui a en cours une vingtaine d'installations dont le démantèlement est prévu, en cours, ou terminé [6]. Les principaux chantiers de démantèlement au CEA sont :

- A Grenoble, le projet Passage achevé en 2012 [7]. Il s'agissait de la dénucléarisation du CEA Grenoble (démantèlement – assainissement de 6 installations nucléaires) [3].

<sup>2</sup> Activation : processus par lequel un nucléide stable est transformé en un nucléide radioactif.

<sup>3</sup> Décontamination : élimination partielle ou totale d'une contamination radioactive par des moyens permettant la récupération contrôlée des substances contaminantes.

- A Fontenay-aux-Roses : opérations de reconversion du site, « berceau » du nucléaire français, vers des activités de biotechnologies [6]. La dénucléarisation du site devrait avoir lieu pour 2020.
- **A Marcoule : le démantèlement de l'ancienne usine UP1 (1<sup>ère</sup> usine française de retraitement du combustible nucléaire usé), mise à l'arrêt en 1998.** Il s'agit du plus grand chantier de démantèlement en France et l'un des plus importants au monde [6]. **C'est la 1<sup>ère</sup> usine de retraitement à être démantelée dans le monde.**

#### 1.1.4. La fin de vie d'une installation nucléaire de base

Le démantèlement d'une INB doit être prévu par l'exploitant dès la conception de l'installation comme établi dans le décret du 2 novembre 2007 [8]. Pour les installations ayant été créées antérieurement, le démantèlement doit être prévu lors de toute modification notable de l'exploitation ou lors d'un réexamen périodique de l'ASN [9]. **Les opérations de démantèlement s'étalent sur des périodes longues, de quelques années à plusieurs dizaines d'années.**

A la fin des opérations de démantèlement, si l'état final du site le permet, il peut être déclassé. L'installation ne figurera alors plus sur les listes des INB. Le réemploi de l'installation ou du terrain se fait généralement dans le cadre d'activités industrielles [5]. Par exemple, en 2011, une ancienne usine de fabrication de combustible nucléaire à Annecy a pu être reconvertie en une centrale biomasse pour le chauffage urbain [10].

## 1.2. Les déchets issus du démantèlement

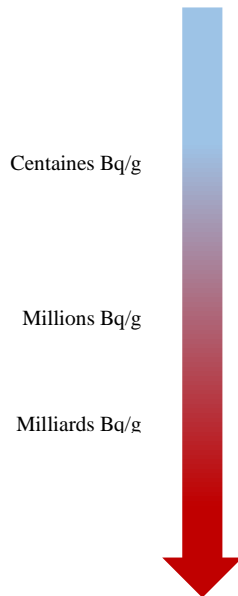
### 1.2.1. Les différents types de déchets issus du démantèlement

Les déchets induits par les opérations de démantèlement sont de deux types : conventionnels ou radioactifs [11,12]. La classification des déchets dans l'une ou l'autre des catégories se fait par un découpage en zones de l'INB, qui prend en compte l'histoire de l'installation et des opérations qui y ont été conduites. On définit des zones à déchets conventionnels (non radioactifs) et des zones à production possible de déchets nucléaires. Les déchets conventionnels représentent une grande partie des déchets de démantèlement (80 % dans le cas de la déconstruction de la centrale nucléaire de Chooz A, près de la frontière belge). Ils ne sont pas gérés par les filières spécifiques du nucléaire.

Au contraire, les déchets issus de zones pouvant contenir de la radioactivité sont tous considérés comme radioactifs. Ces déchets dits radioactifs sont classés par catégories, comme les autres déchets produits lors du fonctionnement de l'installation nucléaire (Tableau 2). Ils sont

majoritairement (> 99 % en volume) de très faible et faible activité à vie courte et proviennent des matériaux liés à la démolition des installations, des outils et tenues de travail, des effluents qui ont servi au rinçage d'équipements. Il s'y ajoute des déchets de faible activité à vie longue, notamment les déchets de graphites provenant de la filière de réacteurs dite « uranium naturel graphite gaz » et une petite quantité de déchets de moyenne activité à vie longue ou haute activité (déchets activés, dont des pièces métalliques situées au cœur des réacteurs) [12].

Tableau 2 : Classification usuelle des déchets radioactifs [13].



		<b>Déchets dits à vie très courte</b> contenant des radioéléments de période < 100 jours	<b>Déchets dits à vie courte</b> dont la radioactivité provient principalement des radioéléments de période < 30 ans	<b>Déchets dits à vie longue</b> contenant majoritairement des radioéléments de période > 30 ans
Centaines Bq/g	<b>Très faible activité (TFA)</b>	<b>Gestion par décroissance radioactive sur le site de production</b> puis élimination dans les filières de stockage dédiées aux déchets conventionnels	<b>Recyclage ou stockage dédié en surface</b> (installation de stockage du centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage de l'Aube)	
Millions Bq/g	<b>Faible activité (FA)</b>		<b>Stockage de surface</b> (centre de stockage des déchets de l'Aube)	<b>Stockage à faible profondeur</b> (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
Milliards Bq/g	<b>Moyenne activité (MA)</b>			
	<b>Haute activité (HA)</b>	<b>Non applicable</b> (les déchets de haute activité à vie courte n'existent pas)	<b>Stockage en couches géologiques profondes</b> (en projet dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

### 1.2.2. La gestion des déchets issus du démantèlement

Les déchets radioactifs issus du démantèlement sont gérés comme les déchets radioactifs de fonctionnement des installations. Ils sont triés, subissent éventuellement un traitement puis sont conditionnés avant d'être entreposés ou transportés vers les centres de stockage adaptés à leur niveau de radioactivité [12]. Les différentes filières de conditionnement sont regroupées dans le Tableau 2 du paragraphe précédent.

## 2. Le projet DEM'N'MELT

Dans le cadre de la recherche sur le démantèlement des installations nucléaires, le CEA, en partenariat avec Orano et ECM Technologies (fabricant de fours industriels) a lancé le projet DEM'N'MELT. Il s'agit d'un projet accompagné par l'Andra dans le cadre du programme

« Nucléaire de Demain » des Investissements d'avenir, sélectionné lors de l'appel à projets Andra « Optimisation de la gestion des déchets radioactifs de démantèlement », organisé en coopération avec l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). **Le but du projet est de développer un procédé innovant de vitrification pour des déchets de moyenne activité qui permettra leur traitement sur le site en démantèlement** [14].

## **2.1. Cible du projet DEM'N'MELT**

**Le projet a pour cible le traitement et le conditionnement des déchets issus du démantèlement des installations nucléaires ayant traité des déchets de haute activité, telles que des usines de traitement du combustible et des laboratoires de recherche.**

### **2.1.1. Cas d'étude : l'usine UP1 de Marcoule**

L'un des cas d'étude de ce projet est l'usine de retraitement du combustible usé UP1 (Usine de Plutonium n°1) de Marcoule, arrêtée depuis 1998. Comme évoqué précédemment, l'usine UP1 de Marcoule constitue l'un des principaux chantiers de démantèlement du CEA et est **la première usine de retraitement au monde à être démantelée**. Cette usine a été mise en fonctionnement en 1958 dans le but de retraiter le combustible usé provenant des réacteurs Uranium Naturel Graphite – Gaz (UNGG)<sup>4</sup> G1, G2, G3 de Marcoule pour y extraire le plutonium à des fins militaires. Cette usine de retraitement, d'une capacité de 800 t/an, a continué à être exploitée notamment pour le traitement des combustibles UNGG des réacteurs électrogènes d'EDF (nucléaire civil) mais également des combustibles de provenance diverses (réacteurs Célestin, surgénérateurs Phénix), voire des combustibles d'origine étrangère [15,16].

Le traitement du combustible usé se faisait par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction). Celui-ci consiste à dissoudre les éléments combustibles à chaud dans une solution d'acide nitrique concentrée. La solution est ensuite clarifiée et les éléments insolubles appelés fines de dissolution (solides de faible granulométrie restant après dissolution du combustible irradié [15]) sont stockés séparément. L'uranium et le plutonium présents dans la solution nitrique, sont extraits sélectivement de la solution de produits de fission par un composé organique, le phosphate tributylrique (aussi appelé TBP) [15]. Pour réaliser ce procédé, l'usine UP1 comprenait des équipements adaptés : 5 dissolvants (dissolution du combustible

---

<sup>4</sup> Une filière nucléaire est définie par trois éléments : le combustible utilisé et sa gaine, le modérateur et le caloporteur. Dans le cas des UNGG, le combustible est composé d'uranium naturel, c'est-à-dire non enrichi, à l'état métallique pour assurer une densité de matière fissile suffisante. La gaine est un alliage à base de magnésium. A Marcoule, le modérateur était le graphite et le fluide caloporteur était l'air dans le cas du réacteur G1 et le dioxyde de carbone dans le cas des réacteurs G2 et G3 [195].

usé), 17 batteries d'extraction et 7 colonnes pulsées<sup>5</sup> (séparation de l'uranium et du plutonium), 9 évaporateurs (concentration des solutions aqueuses) et 105 cuves utilisées tout le long du procédé [2].

### 2.1.2. Les déchets à traiter

Les premières opérations de démantèlement sur les ateliers haute activité d'UP1 ont mis en évidence la présence de résidus issus de l'exploitation antérieure de l'usine, en particulier des **phénomènes d'encrassement à différentes étapes du procédé PUREX**. Ces dépôts sont actifs : en 2010, une mesure réalisée sur des dépôts de cuves d'alimentation d'évaporateurs a indiqué un débit de dose pouvant atteindre 250 Gy/h [17]. En 2015, une campagne de prélèvement d'échantillons (19 échantillons analysés) a été réalisée pour caractériser ces déchets. Les analyses montrent que ces dépôts sont majoritairement composés de phosphates de zirconium, de composés « MoZr » et de précipités de sels de nitrates mais également de fines de dissolution et de résidus résultants de la décomposition du TBP. **Les principaux éléments chimiques présents dans les déchets sont Zr, P, Si, Mo, Na** (Figure 1). **Les quantités sont très variables d'un prélèvement à l'autre : en fonction du prélèvement effectué, certains de ces éléments majoritaires peuvent constituer la moitié en masse du déchet. Par ailleurs, la principale espèce radioactive<sup>6</sup> au sein de ces déchets est le <sup>137</sup>Cs (demi-vie de 30 ans) [17].**

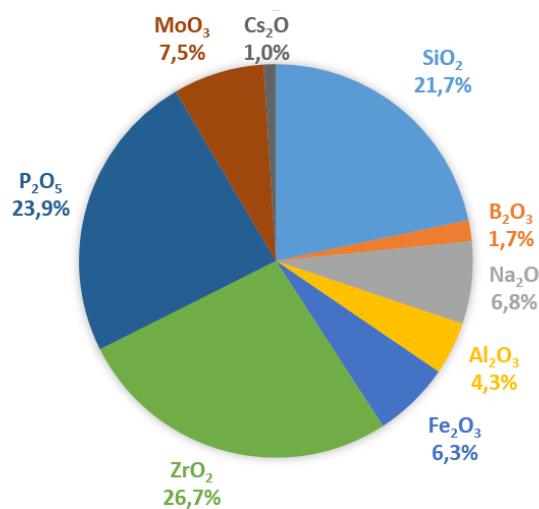


Figure 1 : Composition moyenne simplifiée des déchets considérée après la campagne de prélèvement d'échantillons dans différentes cuves d'UP1 (%mass) (source interne au CEA).

Ces déchets de démantèlement sont très différents des déchets conventionnels provenant du retraitement du combustible usé et immobilisés dans le verre R7T7 produit à l'usine de La Hague, et dont le spectre de composition est donné en Figure 2 par famille d'éléments [18]. Le

<sup>5</sup> Appareils d'extraction à contact continu où les étages d'extraction ne sont pas individualisés.

<sup>6</sup> Dans les déchets considérés, le <sup>137</sup>Cs représente à lui tout seul 95 à 99 % de l'activité.

déchets de démantèlement étudié pendant cette thèse inclut de la silice  $\text{SiO}_2$ , alors qu'il n'y en a pas dans le déchet conventionnel. En outre, il présente des quantités nettement plus élevées de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZrO}_2$ , mais ne contient pas de lanthanides. Ces différences s'expliquent par deux raisons. La première est le fait que ces matières résultent de la sédimentation de certaines espèces au fond des cuves sur toute la durée de vie de l'usine. Deuxièmement, le centre de retraitement UP1 a été utilisé pour retraiter de nombreux types de combustibles, à la fois pour l'industrie et pour la recherche.

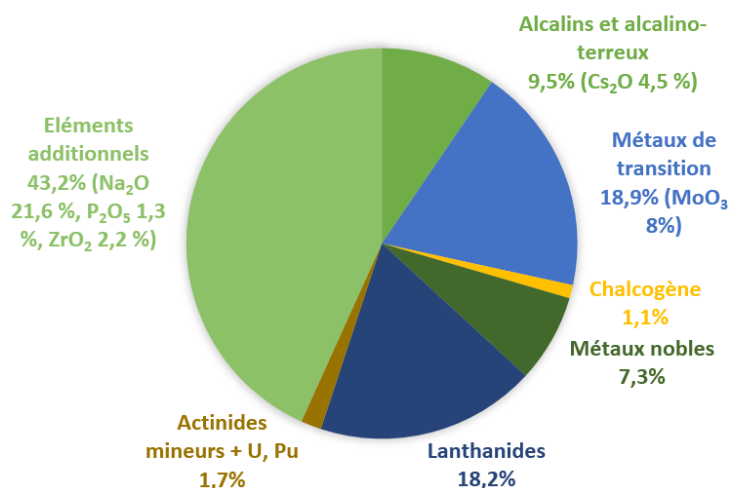


Figure 2 : Abondance relative (%mass) des différentes familles d'éléments présentes au sein des solutions de déchets issus du retraitement du combustible utilisé UOX 1 [18].

## 2.2. La technologie de vitrification

### 2.2.1. L'INCAN MELTER

Le procédé de vitrification choisi est l'**INCAN MELTER** [14]. Il a été développé antérieurement par le CEA pour le conditionnement d'effluents militaires.

Son principe repose sur un pot métallique dans lequel le verre est élaboré en mélangeant les déchets à un adjuvant de vitrification, aussi appelé fritte de verre, de composition adaptée. Une fois le verre élaboré, **ce même pot métallique sert également de conteneur pour le stockage**. A la différence des fours de fusion de l'usine de La Hague, le pot métallique est donc changé à chaque remplissage. Le pot est chauffé à une température maximum de 1100 °C par des résistances extérieures<sup>7</sup> (Figure 3). A terme, il est prévu que ce pot ait la même taille qu'un Conteneur Standard de Déchets Vitrifiés (CSD-V), tel qu'utilisé à La Hague (verre R7T7), soit 430 mm de diamètre et 1338 mm de hauteur [19].

<sup>7</sup> Le système de chauffe est différent de ceux utilisés à l'atelier de vitrification de La Hague (fusion en pot chaud ou en creuset froid). Dans le cas du pot chaud, le pot est chauffé par induction puis le verre est chauffé par conduction. Pour le creuset froid, le verre en fusion est directement chauffé par induction.

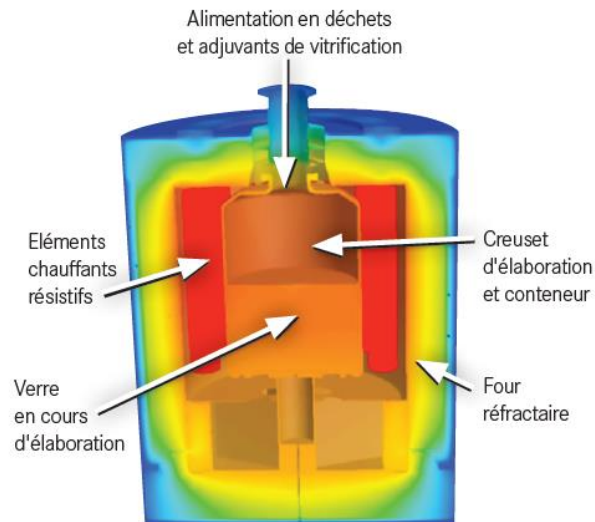


Figure 3 : Schéma du four du procédé IN CAN MELTER montrant, au sein du four, le creuset métallique (en orange) contenant le mélange des déchets et de la fritte de verre [14]. Le conteneur représenté ici est deux fois moins haut qu'un conteneur CSD-V.

Etant données ses dimensions réduites, **cette technologie est portable**, et elle peut donc être déplacée directement sur les sites à démanteler. Par ailleurs, elle peut elle-même être facilement démantelée à la fin des opérations. Le procédé INCAN MELTER dans son ensemble est présenté en Figure 4. Les parois du four s'écartent pour laisser entrer le pot métallique. La fritte et les déchets sont introduits dans le pot via deux alimentations distinctes. La fonte est alors élaborée. Les espèces qui se volatilisent lors du procédé, comme cela peut être le cas pour le césium, sont récupérées par le système de traitement des gaz. Une fois la fonte réalisée, les parois du four s'écartent de nouveau. Le colis peut ainsi sortir du four et se diriger vers le tunnel de refroidissement.

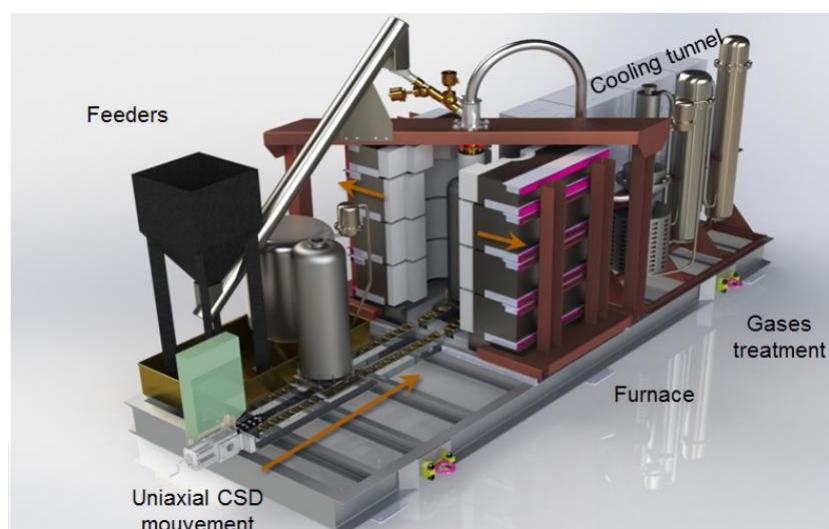


Figure 4 : Vue 3D de l'ensemble du procédé IN CAN MELTER (source interne au CEA).

Ce procédé possède différents avantages [14] :

- le renouvellement du pot à chaque élaboration de verre permet de s'affranchir des contraintes liées à la coulée du verre et limite les déchets secondaires (pas de four à changer régulièrement),
- la petite taille du pot fait qu'il est facilement chauffé dans un four à résistance,
- son caractère compact et sa technologie basique en font une technologie peu coûteuse.

Cependant, ce procédé a quelques inconvénients : l'homogénéité du liquide en fusion à l'intérieur du pot est réalisée uniquement par convection thermique, il n'y a pas d'agitation mécanique.

## **2.2.2. La matrice de confinement**

### **2.2.2.1. Caractéristiques**

La solution étudiée pour le confinement des déchets de démantèlement est une matrice vitreuse. Le verre est utilisé en France depuis la fin des années 1970 pour le conditionnement des déchets de haute activité à vie longue (HAVL). Il présente en effet de nombreux avantages en raison d'une part de sa capacité à intégrer à l'échelle atomique la quasi-totalité des produits de fissions et des actinides mineurs, et d'autre part de sa résistance aux irradiations et à l'altération par l'eau. Les verres HAVL intègrent typiquement 17,5 %mass de déchets.

Dans le cas du démantèlement, l'optimisation du taux de déchets incorporé dans la matrice n'est pas le point central car les volumes à traiter sont peu importants. **Un taux de 10 %mass de déchets est envisagé. La caractéristique principale requise pour cette matrice est sa flexibilité : elle doit pouvoir incorporer des déchets de composition variable.**

### **2.2.2.2. Composition**

Le choix de la fritte de verre à ajouter aux déchets issus du démantèlement a été fait antérieurement à cette thèse. Il s'agit d'une fritte aluminoborosilicatée. **La composition choisie (Figure 5) est particulièrement riche en alcalins (28,5 %mass de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{O}$ ) et alcalino-terreux.** Le but est, d'une part de limiter la température de fusion pour réduire la volatilisation du césium et, d'autre part, d'avoir une fonte verrière très réactive vis-à-vis des composés réfractaires présents dans le déchet. On remarque également une quantité importante d'oxyde de fer dans la fritte de verre pour limiter, au cours de la fusion, la corrosion du creuset [20].



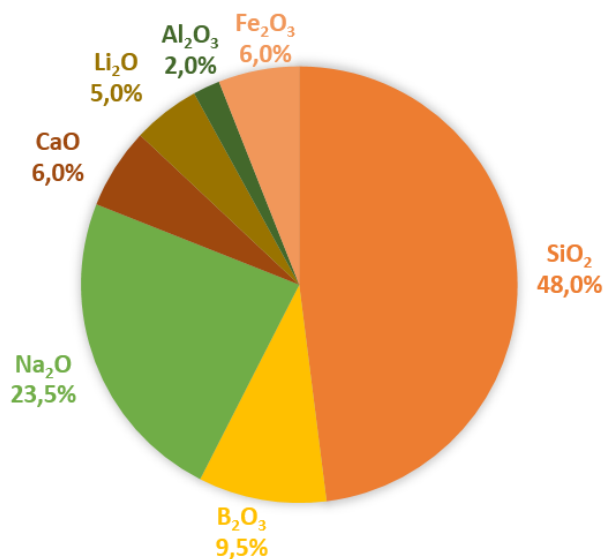


Figure 5 : Composition de la fritte de verre envisagée pour vitrifier les déchets de haute activité issus du démantèlement d'UPI (%mass) (source interne au CEA).

### 2.2.3. Caractéristiques requises pour le colis de déchet

L'objectif ici n'est pas d'obtenir un verre homogène comme pour les verres issus du retraitement du combustible usé. Ainsi, **des cristallisations pourraient être acceptées à la fois dans la fonte et dans le colis de verre après refroidissement**. Dans ce cas, une attention particulière devra cependant être portée aux phases cristallines incorporant des radionucléides (ici <sup>137</sup>Cs) notamment si :

- ces phases sédimentent, conduisant à **une distribution hétérogène des radionucléides dans le colis de verre**,
- ces phases sont **labiles (rapidement solubilisée dans l'eau)**.

### 2.3. La thèse dans le cadre du projet DEM'N'MELT – Objectif

Du point de vue du matériau, le projet DEM'N'MELT a notamment pour but **d'évaluer comment la fritte de verre choisie pour l'étude incorpore des déchets de démantèlement qui peuvent avoir une composition variable**. Il s'agit de donner une description des matériaux obtenus, et notamment de la localisation du césium, principal radionucléide du déchet. Rappelons que, comme évoqué précédemment, la présence de cristaux dans la fonte et/ou dans le colis final n'est pas rédhibitoire.

La solubilité des éléments du déchet à traiter dépend fortement de leur rôle structural dans le réseau vitreux. Ainsi, il est important de faire des études plus fondamentales sur les relations qui existent entre ces éléments. Il s'agit d'étudier leur tendance à la séparation de phase ou à la cristallisation dans la fonte à la température de fusion et pendant son refroidissement, et leur

impact sur les autres propriétés physico-chimiques de la fonte et de la matrice obtenue (en particulier sur la température de transition vitreuse). **L'objectif est d'apporter des connaissances sur la structure et la microstructure des verres élaborés à partir de déchets de composition très variable.**

Notons que ce travail de thèse n'a pas vocation à étudier la durabilité chimique des matériaux synthétisés. Les mentions aux solubilités dans l'eau des différentes phases (Chapitre 1) sont faites à titre indicatif. Elles ne permettent pas de présager de la durabilité chimique des matériaux synthétisés. En effet, le lien entre solubilité dans l'eau d'une phase et vitesse de dissolution dans l'eau de cette même phase (qui va définir son caractère labile) n'est pas nécessairement direct. De plus, d'autres paramètres entrent en compte, notamment la vitesse de dissolution de la matrice vitreuse ou l'éventuelle connectivité des phases cristallines.

Parmi les éléments présents dans le déchet, **Mo, P et Zr**, du fait de leur force de champ <sup>8</sup> élevée, risquent d'être critiques vis-à-vis de leur solubilité dans la fonte et/ou dans le verre refroidi. Dans cette optique, une analyse approfondie de la littérature sur la structure du réseau vitreux silicaté pouvant renfermer du bore et de l'aluminium et l'incorporation des éléments zirconium, molybdène et phosphore en son sein a été menée. Cette étude bibliographique fait l'objet de la partie suivante.

### **3. Insertion du phosphore, du molybdène et du zirconium dans les systèmes silicatés : état de l'art**

#### **3.1. La structure du réseau vitreux**

Il s'agit dans cette première partie de **décrire la structure de la matrice vitreuse d'accueil des déchets** d'après les données bibliographiques. Les éléments constitutifs de la matrice vitreuse proviennent essentiellement de la fritte (70 à 90 %mass), bien que les déchets en apportent également, ceux-ci comportant SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 1). Nous présenterons ici la structure de verres simples de complexité croissante, dérivée de celle de la fritte de verre faisant l'objet de notre étude (Figure 5). Tout d'abord, la structure des réseaux silicaté et borosilicaté sera décrite puis l'influence de l'ajout d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le réseau borosilicaté

---

<sup>8</sup> La force de champ d'un cation M<sup>n+</sup> se définit comme  $F = Z / d(M^{n+} - O)^2$  avec Z charge du cation et d(M<sup>n+</sup> - O) distance moyenne entre M et les atomes d'oxygène premiers voisins. La force de champ permet d'estimer 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 étudiés ici).

sera étudiée. Enfin, l'influence de la nature du cation modificateur de réseau (alcalin, alcalino-terreux) pour ces systèmes sera développée.

### 3.1.1. Système $\text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O}$ (M : alcalin)

Dans ce système binaire, l'oxyde de silicium est le formateur de réseau et se présente sous forme de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontants. On note  $Q^n$  les différentes entités  $\text{SiO}_4$  avec n le nombre d'atomes d'oxygène pontants par tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Les alcalins sont modificateurs de réseau et s'insèrent dans le verre en créant des atomes d'oxygène non-pontants (un atome d'oxygène non-pontant par ion  $\text{M}^+$ ). Plus le taux en alcalins augmente, plus le nombre d'atomes d'oxygène non-pontants par unité  $\text{SiO}_4$  augmente. Il a été montré que la distribution des ions modificateurs est inhomogène au sein du réseau avec des zones riches en modificateurs et des zones riches en formateurs [21–25]. Ce modèle a été nommé par Greaves « Modified – Random – Network » [21] par opposition au modèle de Zachariasen-Warren qui proposait une distribution homogène des cations modificateurs dans le réseau silicaté [26,27].

### 3.1.2. Système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$

La structure des verres  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$  a été étudiée dans la plupart des cas avec  $\text{M}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}$  comme oxyde modificateur car ce type système présente des applications importantes notamment dans la verrerie réfractaire et résistante aux agressions chimiques (Pyrex®, Duran®).

#### 3.1.2.1. Modèle de Bray et al.

Le système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  possède un large domaine d'immiscibilité sub-liquidus<sup>9</sup> (Figure 6). Ainsi, les verres renfermant moins de 20 %mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  peuvent présenter une séparation de phases en deux phases vitreuses distinctes, l'une riche en silicium, l'autre riche en sodium et en bore. Les verres contenant plus de 20 %mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  sont homogènes. Toutefois, pour des teneurs trop élevées en  $\text{Na}_2\text{O}$  il devient de plus en plus difficile d'obtenir du verre du fait de la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants qui devient très importante (très forte dépolymérisation du réseau silicaté). Cela conduit à une fonte de plus en plus fluide et ionique cristallisant donc de plus en plus facilement au cours du refroidissement.

---

<sup>9</sup> C'est-à-dire que la démixtion intervient sous la température de liquidus dans le liquide surfondu. Elle n'intervient donc pas lors de la fusion de ce type de verre.

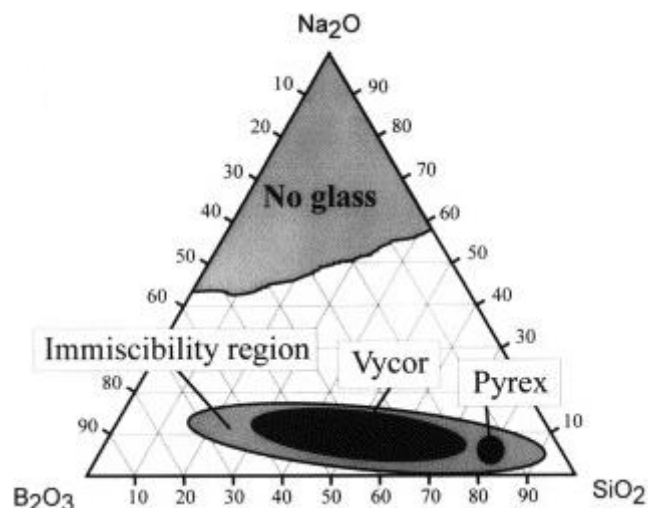


Figure 6 : Digramme ternaire simplifié du système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  (en %mol). Les domaines d'immiscibilité et deux importantes familles de technologies verrières, Vycor® et Pyrex®, sont indiquées [28].

Dans ces verres, l'environnement du silicium reste inchangé en fonction de la composition, il est tétraédrique ( $\text{SiO}_4$ ) [29]. Le bore quant à lui peut être tri ou tétra-coordonné ( $\text{BO}_3$  ou  $\text{BO}_4$ ) suivant la composition. L'étude de la spéciation du bore dans ces verres ainsi que la description de la structure borosilicatée ont été développées par Bray et al. [30–33]. Leur modèle, basé sur des études RMN du bore, décrit la structure du verre selon l'évolution de deux rapports (concentrations molaires) :  $R = [\text{Na}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$  et  $K = [\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ . Il est valable pour des verres où la teneur en bore est significative ( $K \leq 8$ ). La Figure 7 présente la fraction d'unités  $\text{BO}_4^-$ , notée  $N_4$  et définie telle que  $N_4 = \frac{[\text{BO}_4]}{[\text{BO}_3] + [\text{BO}_4]}$ , en fonction du rapport R pour différentes valeurs du rapport K. Différents domaines sont mis en évidence sur cette figure (domaines A, B, C et D). La description du modèle pour les différents domaines de composition ainsi que les évolutions du modèle suite aux études plus récentes sont reportées en Annexe 1.

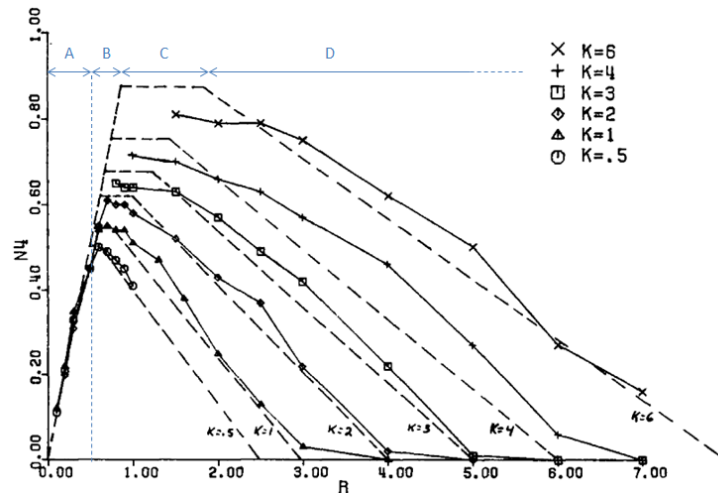


Figure 7 : Evolution de  $N_4$  en fonction de  $R$  et  $K$  dans le système ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  adapté de [32]. Les lignes pointillées représentent les prédictions du Modèle de Bray et les traits pleins représentent les points expérimentaux obtenus par Bray et al. par RMN du bore [30] [32]. Les lettres indiquées en haut de la figure désignent les différents domaines de  $R$  (pour  $K = 6$ ).

### 3.1.3. Système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$

On complexifie maintenant le système précédent en y ajoutant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 3.1.3.1. Conséquence de l'ajout de $\text{Al}_2\text{O}_3$ sur la séparation de phase de verres du système borosilicaté alcalin

Tout d'abord il a été observé que l'addition d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut réduire la tendance à la séparation de phase dans un verre borosilicaté alcalin [34,35]. Cet effet s'explique selon Du et al. par la formation de liaisons  $\text{B} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Si}$  qui permettent de lier B et Si. De plus, l'ajout de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provoque la transformation de  $\text{BO}_4$  en  $\text{BO}_3$ , les liaisons  $\text{B}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Si}$  qui en résultent sont plus fortes que  $\text{B}^{\text{IV}} - \text{O} - \text{Si}$  et donc réduisent la tendance à la séparation de phase [35].

#### 3.1.3.2. Spéciation de l'aluminium

Du point de vue de la spéciation des espèces, la principale conséquence de l'ajout d'aluminium dans un système borosilicaté alcalin est la réaction préférentielle des oxydes alcalins avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : l'alcalin permet la formation de l'entité tétraédrique  $\text{AlO}_4^-$  où Al est tétracoordonné en compensant sa charge négative. Il y a préférence dans la formation de  $\text{AlO}_4$  comparé à celle de B tétracoordonné ( $\text{BO}_4$ ) [36–38], ce qui traduit le caractère plus acide d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  comparé à  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

La spéciation de l'aluminium dans ce système dépend uniquement de la quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  introduite comparée à la quantité en ions modificateurs. On distingue deux domaines : le domaine peralcalin ( $[\text{M}_2\text{O}] > [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ) et le domaine peralumineux ( $[\text{M}_2\text{O}] < [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ).

Dans le domaine peralcalin, tout l'aluminium est sous forme  $\text{AlO}_4$  car la concentration en ions modificateurs est suffisante pour stabiliser tout l'aluminium sous forme tétraédrique [38].

Dans le domaine peralumineux, des espèces de l'aluminium avec des coordinences plus élevées sont formées ( $\text{AlO}_5$  notamment) car la quantité totale de cations compensateurs de charge disponible est insuffisante pour stabiliser tout l'aluminium en  $\text{AlO}_4$  [37,38]. Les travaux de Zheng et al. [38], mettant en évidence la présence de  $\text{AlO}_5$  dans le domaine peralumineux (pas d' $\text{AlO}_6$  observé dans ces travaux), ont montré que plus la quantité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est élevée dans le domaine peralumineux, plus la proportion de  $\text{AlO}_5$  augmente (Figure 8) : elle est estimée à 4 % ( $\pm 3$  %) dans le système  $17,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ B}_2\text{O}_3 - 62,5 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ Na}_2\text{O}$  (% mol) et à 10 % ( $\pm 3$  %) dans le système  $20 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ B}_2\text{O}_3 - 60 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ Na}_2\text{O}$  (% mol).

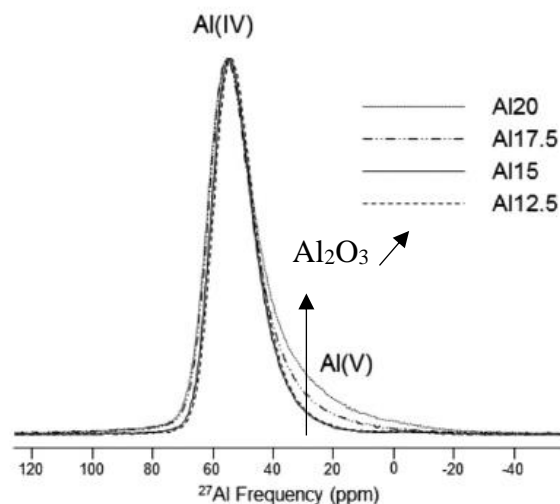


Figure 8 : Spectre RMN  $^{27}\text{Al}$  de verres de borosilicate de sodium appartenant au système  $x \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ B}_2\text{O}_3 - (80 - x) \text{ SiO}_2 - 15 \text{ Na}_2\text{O}$ . Al12,5 et Al15 correspondent à des compositions peralcalines et Al17,5 et Al20 à des compositions peralumineuses [38].

### 3.1.3.3. Spéciation du bore et du silicium : adaptation du modèle de Bray en présence de $\text{Al}_2\text{O}_3$

Sachant qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$  réagit avec une partie des oxydes alcalins pour former  $\text{AlO}_4$ , la spéciation des espèces boratées et silicatées est influencée par l'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  : la proportion de  $\text{BO}_4$  par rapport à celle de  $\text{BO}_3$  diminue et les espèces  $\text{SiO}_4 \text{ Q}^n$  sont plus polymérisées. La proportion de ces espèces est liée à la quantité d'oxyde alcalin qui reste en excès par rapport à celle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  : s'il reste des alcalins modificateurs de réseau, il pourra y avoir des entités  $\text{BO}_4$  et des atomes d'oxygène non-pontants (unités  $\text{Q}^n$  avec  $n < 4$ ). Pour prédire l'existence de ces espèces, plusieurs études ont adapté le modèle de Bray décrit précédemment [37–39].

### 3.1.3.3.1. Adaptation directe du modèle de Bray

Pour le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ , l'adaptation directe de ce modèle consiste à considérer que la concentration effective (i.e. disponible pour faire des unités  $\text{BO}_4$  et  $\text{SiO}_4$   $Q^n$  ( $n < 4$ )) en alcalins modificateurs est  $[\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]$  et qu'il n'y a pas d'autre effet de la présence de l'aluminium sur le réseau borosilicaté. Ainsi, on peut définir deux rapports :  $R' = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$  et  $K = [\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3]$  (identique à celui du modèle de Bray). Cependant, il apparaît que les données expérimentales sur les valeurs de  $N_4$  dévient par rapport aux prédictions de ce modèle adapté. Différents travaux rendent compte de cet écart [38,40,41]. La variation par rapport au modèle est d'autant plus marquée que la proportion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est importante, ce qui montre qu' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a une influence plus importante que de simplement consommer une fraction des ions alcalins sur le système.

### 3.1.3.3.2. Modèle modifié de Stebbins et Du

Stebbins et al. ont réalisé de nombreux travaux pour comprendre la structure des verres aluminoborosilicatés, et ont développé un modèle de Bray modifié [37,39]. Selon eux,  $\text{BO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  se mélangent de la même manière au sein du verre et la déviation expérimentale de la quantité de  $N_4$  par rapport au modèle de Bray est due au fait que  $\text{BO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  ne se lient pas entre eux. Autrement dit, la présence de groupes  $\text{AlO}_4$  négativement chargés rend énergétiquement défavorable la formation de  $\text{BO}_4$ . Ils proposent une nouvelle définition de  $R'$  et  $K'$  où  $[\text{B}_2\text{O}_3]$  est remplacé par  $[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]$ . Ils regroupent ainsi Al et B comme un même type de cation. Les nouveaux rapports sont les suivants :

$$R' = R / (1 + [\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{B}_2\text{O}_3])$$

$$K' = K / (1 + [\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{B}_2\text{O}_3])$$

Ce modèle donne une bonne correspondance entre les données expérimentales de systèmes aluminoborosilicatés et le modèle de Bray (Figure 9). La limite de ce modèle est qu'il ne fonctionne pas pour les systèmes où  $[\text{Al}_2\text{O}_3] \gg [\text{B}_2\text{O}_3]$ .

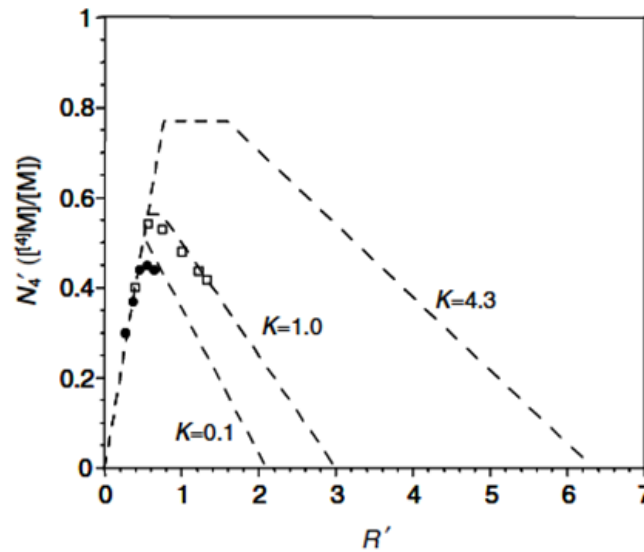


Figure 9 : variation de la proportion de  $N_4$  avec le rapport  $R'$  pour des verres aluminoborosilicatés de potassium à  $K' = 0,1$  (•) [40] et des verres aluminoborosilicatés de sodium pour  $K' = 1$  (□) [41]. Les prédictions du modèle de Bray pour différentes valeurs de  $K$  sont représentées en lignes pointillées [37].

### 3.1.4. Influence de la nature du cation modificateur de réseau sur les réseaux (alumino)borosilicatés

Dans les études présentées précédemment, les cations modificateurs de réseau étaient uniquement les ions alcalins,  $Na_2O$  étant le plus souvent utilisé dans ces travaux. Cependant, la structure est dépendante de la nature du cation modificateur.

Tout d'abord, la nature du cation modificateur de réseau influence l'étendue du domaine d'immiscibilité subliquides. Sur la Figure 10 est présentée l'étendue du domaine d'immiscibilité du système  $SiO_2 - B_2O_3 - M_2O$  en fonction de la nature de l'alcalin  $M$  [47]. Il apparaît que plus l'alcalin a une force de champ élevée ( $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ ), plus ce domaine est étendu.

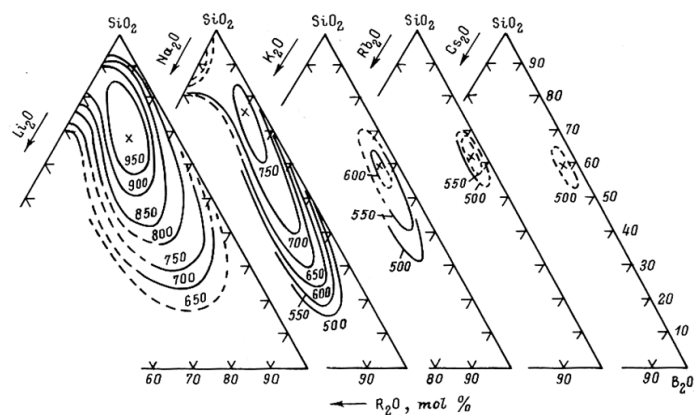


Figure 10 : Zones d'immiscibilité subliquides dans les ternaires  $B_2O_3-SiO_2-M_2O$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) [42].



Par ailleurs, des études ont été réalisées sur des systèmes (alumino)borosilicatés en changeant la nature du modificateur de réseau [37,43,44]. Des alcalins comme des alcalino-terreux ont été utilisés. Tout d'abord, ces études ont montré que le cation modificateur influence la proportion de  $N_4$  [37,43]. Ainsi, plus le modificateur de réseau a une force de champ élevée, plus la proportion de  $N_4$  diminue et plus le nombre d'atomes d'oxygène non-pontants sur les sites de B et Si augmente. En effet, plus la force de champ du cation est élevée, plus la basicité de l'oxyde correspondant est faible et moins il réagit avec l'oxyde  $B_2O_3$  pour former des unités  $BO_4$ . Ceci est visible sur la Figure 11 où sont représentées les proportions d'unités  $BO_4$  et d'unités  $SiO_4 Q^3$  (possédant un atome d'oxygène non-pontant) dans les verres  $0,139 MO (M'2O) - 0,673 SiO_2 - (0,188 - x) Al_2O_3 - x B_2O_3$  (%mol,  $M = Mg, Ca, Sr, Ba, M' = Na, K$ ).

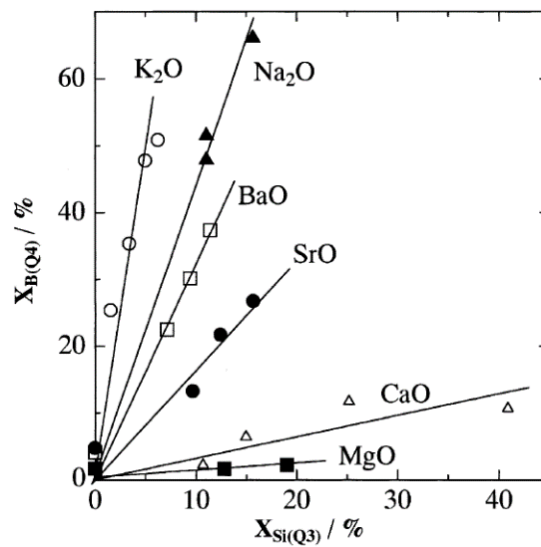


Figure 11 : Relation entre les proportions d'unités  $BO_4$  ( $X_{B(Q4)}$ ) et d'unités  $SiO_4 Q_3$  ( $X_{Si(Q3)}$ ) dans les verres  $0,139 MO (M'2O) - 0,673 SiO_2 - (0,188 - x) Al_2O_3 - x B_2O_3$  (%mol,  $M = Mg, Ca, Sr, Ba, M' = Na, K$ ) [43].

Par ailleurs, certains travaux se sont intéressés à l'influence du cation modificateur sur la spéciation de l'aluminium, en étudiant la substitution de  $Na_2O$  par  $CaO$  [37,44,45]. Dans le domaine peralcalin, alors qu'à faible teneur en  $Al_2O_3$  (3 %mol), la spéciation de l'aluminium ne change pas (toujours  $AlO_4$ ) [45], pour des teneurs plus élevées en  $Al_2O_3$  (8 %mol), tout l'aluminium ne se trouve pas sous la forme de  $AlO_4$ , et il y a une proportion significative de  $AlO_5$  [37,44]. Cette proportion augmente lorsque la teneur en  $CaO$  augmente (Figure 12).

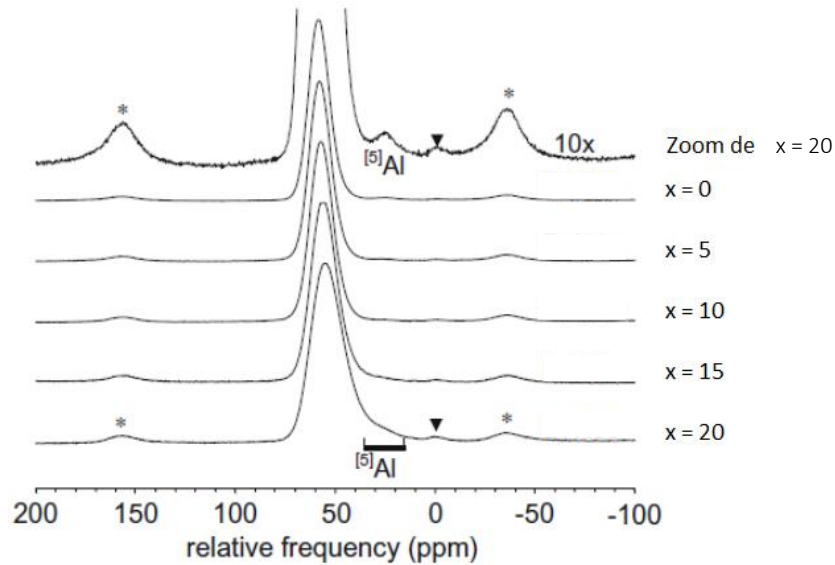


Figure 12 : Spectre RMN MAS ( $^{27}\text{Al}$ ) pour des verres de composition (%mol)  $65 \text{SiO}_2 - 8 \text{Al}_2\text{O}_3 - 7 \text{B}_2\text{O}_3 - (20 - x) \text{Na}_2\text{O} - x \text{CaO}$  avec  $x = 0, 5, 10, 15, 20$ . Le spectre du haut correspond à  $x = 20$  avec une échelle verticale  $\times 10$  (zoom). Les pics désignés par une astérisque et un triangle sont dus à l'instrument (respectivement dus aux bandes de rotation et au rotor), adapté de [44].

Enfin, les cations modificateurs à force de champ plus élevée stabilisent les atomes d'oxygène pontants ayant la plus importante concentration en charge négative, à savoir  $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{O} - \text{Al}^{\text{IV}}$  ou  $\text{B}^{\text{IV}} - \text{O} - \text{B}^{\text{IV}}$  [37].

### 3.2. Le phosphore dans les verres silicatés

Le phosphore est un élément présent dans les déchets à vitrifier (1,3 % mass dans les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles type UOx, Figure 2) car, lors du retraitement du combustible usé, l'extraction de l'uranium et du plutonium est réalisée par du phosphate tributylque TBP. Dans le domaine du nucléaire, les études réalisées sur le phosphore concernent essentiellement les verres de phosphates (c'est-à-dire des verres pour lesquels  $\text{P}_2\text{O}_5$  est l'oxyde formateur majoritaire), comme ceux utilisés industriellement en Russie depuis 1987 en tant que verres de confinement de déchets radioactifs (système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ) [46] ou bien ceux contenant du fer et du plomb (système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ ) qui ont fait l'objet de nombreuses études notamment aux USA. Dans ce dernier cas, l'ajout de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permet d'augmenter la durabilité chimique des verres de phosphates [47–50]. Les verres de phosphates d'aluminium et de sodium pour le confinement des déchets radioactifs ont une température de fusion plus faible ( $< 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que les verres borosilicatés (1100-1200  $^\circ\text{C}$ ) et permettent une incorporation plus importante du molybdène, des sulfates et de l'aluminium (présents en quantité importante dans les déchets russes) par rapport aux verres silicatés [46]. Cependant, leur durabilité chimique et leur stabilité thermique (tendance à la cristallisation) sont nettement moins bonnes, et les fontes phosphatées sont bien plus corrosives vis-à-vis des fours de fusion

métalliques ou en céramique (ce qui conduit à une réduction de la durée de vie des fours) [46,51]. Par ailleurs, des études ont été également réalisées récemment sur des verres de phosphates d'argent pour confiner spécifiquement l'iode radioactif provenant du retraitement du combustible nucléaire usé [52–54]. **Concernant  $P_2O_5$  dans les verres silicatés pour le nucléaire, peu d'études ont été réalisées sur le sujet, c'est pourquoi cette partie bibliographique sera très détaillée, allant des systèmes silicatés simples aux systèmes aluminoborosilicatés plus complexes.**

Dans les verres, le phosphore se trouve sous le degré d'oxydation +5. Il y est présent sous forme de tétraèdres  $PO_4$  (Figure 13) possédant une double liaison. Ces tétraèdres peuvent être connectés par des atomes d'oxygène pontants, de façon similaire aux tétraèdres  $SiO_4$  dans les verres de silicates (on notera que pour  $P_2O_5$  pur chaque tétraèdre est connecté à seulement 3 tétraèdres  $PO_4$  et que par conséquent le degré de réticulation de ce verre est plus faible que pour  $SiO_2$  pur). En fonction de la composition, le phosphore peut posséder quatre types d'environnement local. Parallèlement aux unités silicatées notées  $Q^n$ , on utilisera dans ce manuscrit la dénomination  $P^n$  pour les unités phosphates (avec  $n = 0, 1, 2, \text{ ou } 3$ ). Dans le cas où l'entité phosphatée possède au moins un atome d'oxygène non pontant, la double liaison est délocalisée [55].

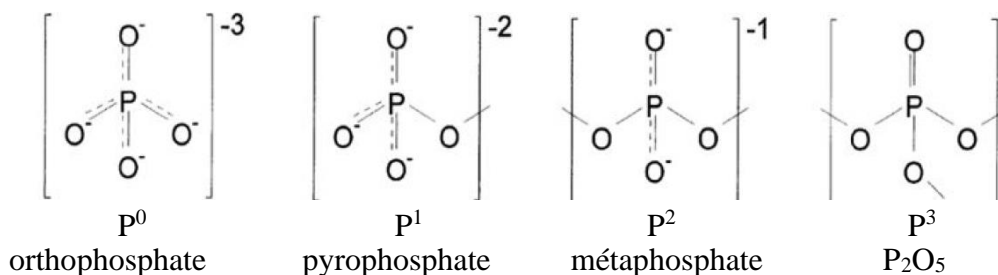


Figure 13 : Représentation des différents types de tétraèdres  $PO_4$  et dénomination associée. A droite cas de  $P_2O_5$  pur (avec 1 atome d'oxygène terminal et 3 atomes d'oxygène pontants). Les autres situations correspondent à la présence d'un nombre croissant d'atomes d'oxygène non-pontants (de la droite vers la gauche) conduisant à une délocalisation de plus en plus importante de la double liaison figurée par des pointillés.

L'étude de l'environnement du phosphore dans les verres se fait tout particulièrement par RMN  $^{31}P$ . En effet, l'abondance naturelle du phosphore 31, qui est de 100 %, rend cette technique sensible à l'étude du phosphore, même pour de faibles teneurs en  $P_2O_5$ . De Plus, son spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$  facilite son étude (absence d'effet quadripolaire). Les gammes de déplacement chimique des différents types de tétraèdres  $PO_4$  sont présentées sur la Figure 14, celles-ci sont liées à la densité d'électrons  $\pi$  autour de P [56].

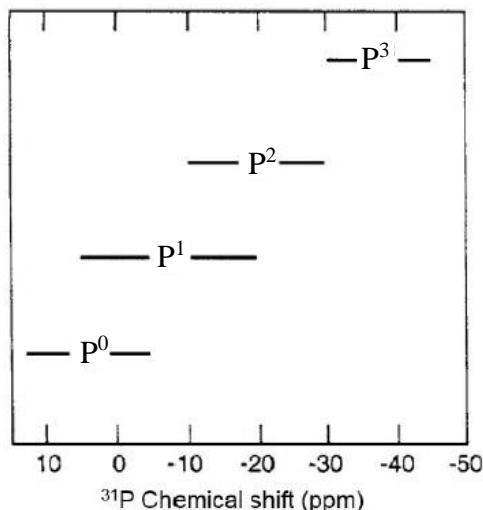


Figure 14 : Gammes de déplacement chimique des différentes unités  $P^n$ ,  $n$  correspondant au nombre d'atomes d'oxygène pontants des tétraèdres  $PO_4^-$  (adapté de [57]).

Après ces quelques généralités structurales sur les unités phosphatées, intéressons-nous maintenant à la façon dont peut s'incorporer le phosphore au sein des verres silicatés.

### 3.2.1. Verres du système $SiO_2 - P_2O_5$

Pris individuellement,  $SiO_2$  et  $P_2O_5$  sont des oxydes formateurs qui conduisent très facilement à des verres par fusion-trempe. Les verres de silice et d'oxyde de phosphore purs se structurent respectivement en un réseau aléatoire continu de tétraèdres  $SiO_4$  ( $Q^4$ ) et  $PO_4$  ( $P^3$ ) connectés par leurs sommets. Les mélanges binaires  $SiO_2-P_2O_5$ , composés de deux formateurs de réseau, forment également des verres. Cependant, deux comportements distincts sont observés dans ces binaires en fonction de la teneur en  $P_2O_5$ .

Dans un premier temps, pour des concentrations en  $P_2O_5$  inférieures à 20-30 %mol, le phosphore et le silicium sont tous deux coordonnés à quatre atomes d'oxygène pour former des unités phosphatées et silicatées tétraédriques (unités  $PO_4$  et  $SiO_4$ ) [58–60]. Pour cette gamme de concentration, des liaisons  $Si - O - P$  ont été mises en évidence par XANES aux seuils K et L du P et par spectroscopie infrarouge différentielle [58,61]. Ainsi, par XANES aux seuils K et L de P [58], il a été montré qu'à faibles teneurs en  $P_2O_5$ , ( $\leq 5$  %mol), les entités phosphatées sont sous forme de groupes orthophosphates  $PO_4$  et pyrophosphates  $P_2O_7$  non chargés et reliés au réseau silicaté (Figure 15). Lorsque la teneur en phosphore augmente (tout en restant inférieure à 20 – 30 %mol), les groupes  $PO_4$  tendent à former des chaînes métaphosphates (enchaînement de tétraèdres  $PO_4$  (Figure 15)) de différentes longueurs, reliées au réseau silicaté et aléatoirement distribuées.

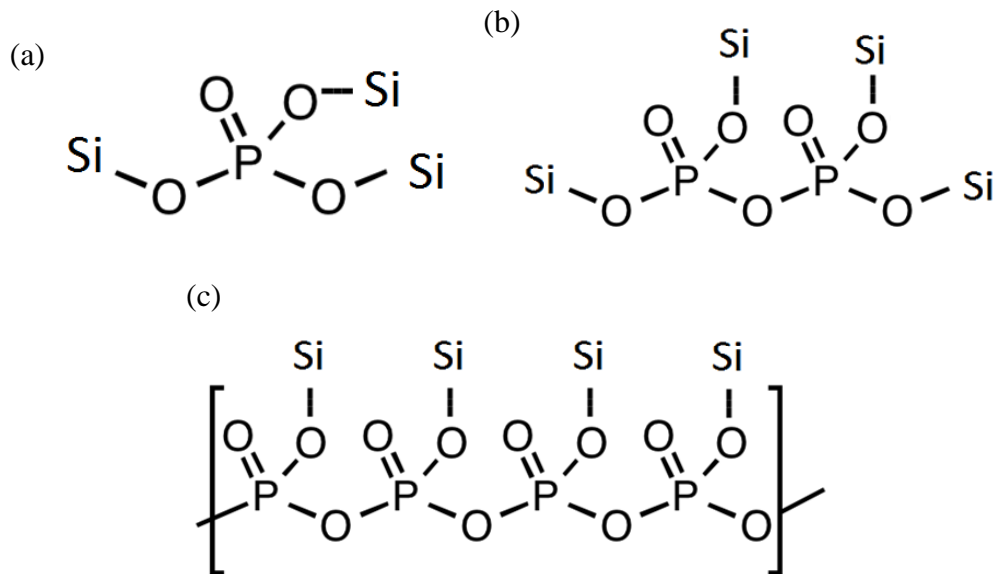


Figure 15: Représentations (a) d'un groupement orthophosphate  $\text{PO}_4$  dilué dans le réseau silicaté, (b) d'un groupement pyrophosphate  $\text{P}_2\text{O}_7$  relié au réseau silicaté, (c) d'une chaîne métaphosphate reliée au réseau silicaté.

Dans un second temps, pour des teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui dépassent 30 % mol, l'environnement chimique du silicium est modifié : des octaèdres  $\text{SiO}_6$  se forment [58–60]. La présence de ces entités  $\text{SiO}_6$  a été mise en évidence par analyse XANES aux seuils K et L de P [58] et par RMN de  $^{29}\text{Si}$  [59,60]. Plus la concentration de  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmente, plus la quantité d'octaèdres  $\text{SiO}_6$  augmente au détriment des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (Figure 16) [59]. La formation d'octaèdres  $\text{SiO}_6$  est due au fait que la liaison P – O est plus covalente que la liaison Si – O, le phosphore ( $\text{P}^{5+}$ ) étant plus chargé que le silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ). Ainsi, la densité électronique de l'atome d'oxygène dans la liaison Si – O – P n'est plus suffisamment investie dans la branche Si – O. La distance Si – O augmente. Pour satisfaire les valences de liaisons, le silicium passe alors d'une coordinence 4 à 6 [58].

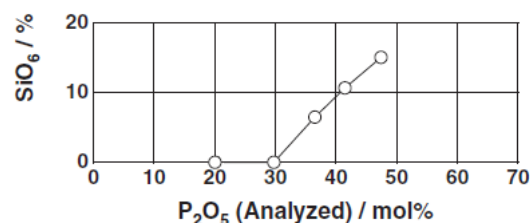


Figure 16 : Evolution de la proportion d'entités  $\text{SiO}_6$  en fonction de la proportion d'oxyde de phosphore dans le binaire  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  (fusion à 1500 °C et refroidissement à température ambiante) [59].

En ce qui concerne les propriétés thermiques de ces verres, l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à  $\text{SiO}_2$  modifie fortement la température du liquidus (Figure 17). Celle-ci décroît rapidement de 1723 à 977 °C jusqu'à 15 % mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ajoutés à  $\text{SiO}_2$  puis elle augmente plus lentement pour des ajouts de  $\text{P}_2\text{O}_5$  supérieurs [62].

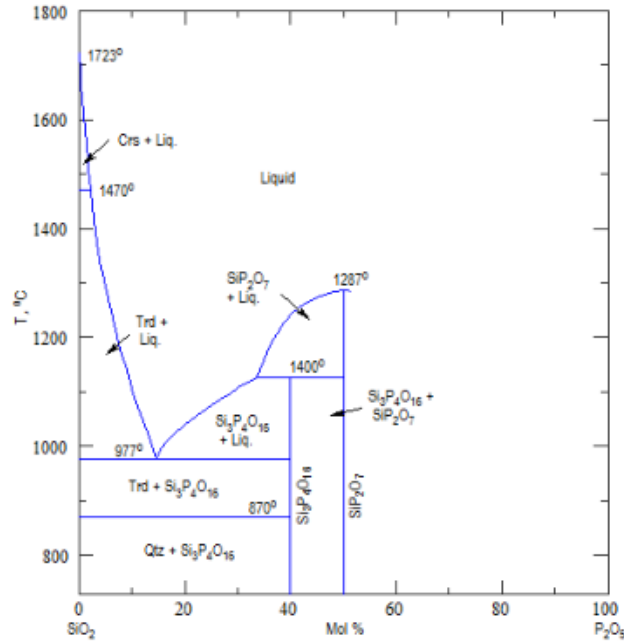


Figure 17 : Diagramme de phase du binaire  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  avec  $[\text{P}_2\text{O}_5] = 0 - 50$  %mol. Crs = cristoballite, Trd = Tridymite, Qtz = quartz [62].

### 3.2.2. Verres du système $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{M}'\text{O}$

Envisageons maintenant l'ajout d'oxydes modificateurs alcalins  $\text{M}_2\text{O}$  et alcalino-terreux  $\text{M}'\text{O}$  aux verres du binaire  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ . Pour ce système, les études ont montré que  $\text{M}_2\text{O}$  et  $\text{M}'\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  dans les travaux cités ici) ont un rôle similaire dans la structure des verres silicophosphatés [63–65]. Dans cette partie, on considèrera donc la quantité totale d'oxydes modificateurs de réseau ( $[\text{M}_2\text{O}] + [\text{M}'\text{O}]$ ).

Nous allons considérer l'influence de l'incorporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aux verres  $\text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{M}'\text{O}$  pour des teneurs en phosphore croissantes. On peut distinguer deux domaines, en fonction de la spéciation des espèces silicatées. Pour le premier domaine, les ajouts de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ne modifient pas la coordinence des atomes de silicium, ceux-ci restent tétraédriques  $\text{SiO}_4$ . Dans les travaux de Dupree et al. [66], pour le système  $\text{Na}_2\text{O} - 2 \text{SiO}_2$ , ce domaine s'étend jusqu'à  $\text{P}_2\text{O}_5 = 38$  %mol. Dans le deuxième domaine, les ajouts de  $\text{P}_2\text{O}_5$  causent l'apparition d'unités  $\text{SiO}_6$  (ce qui correspond à  $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 38$  %mol pour le système  $\text{Na}_2\text{O} - 2 \text{SiO}_2$  [66]). **Le domaine 1 est celui qui correspond aux systèmes étudiés dans nos travaux de thèse ( $[\text{P}_2\text{O}_5] \leq 12$  %mol et  $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}] = 1,5$ ), nous le décrivons donc en détail dans la partie suivante. Le domaine 2 est explicité en Annexe 2.**

### 3.2.2.1. Domaine 1

#### 3.2.2.1.1. Spéciation du phosphore

Les premières études menées par Dupree et al. [66] par RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  et  $^{31}\text{P}$  à la fin des années 1980 ont porté sur l'influence de l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  au système  $\text{Na}_2\text{O} - 2 \text{SiO}_2$ . Ils ont conclu que les espèces phosphates sont isolées du réseau silicaté (i.e. pas de liaison  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$ ), d'abord sous la forme d'espèces orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  et pyrophosphates  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  puis sous forme de chaînes métaphosphates lorsque la quantité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmente (Figure 13). Ces chaînes apparaîtraient au-dessus de 8 % mol en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le système  $\text{Na}_2\text{O} - 2 \text{SiO}_2$  [66]. Plus récemment, ce domaine de composition de verre a attiré l'attention de chercheurs travaillant sur les bioverres pour usage médical, ce qui a apporté de nouveaux éclairages structuraux [67–72]. Ces études menées par RMN de  $^{31}\text{P}$  et  $^{29}\text{Si}$  et par dynamique moléculaire (Figure 18), ont montré que **pour de faibles teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2,6 % mol), les entités phosphatées sont majoritairement des groupes orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  isolés du réseau silicaté** (i.e. pas de liaison  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$ ) et compensés par les cations modificateurs présents (ces groupes représenteraient 96 % des espèces phosphatées dans le cas du verre 45S5<sup>10</sup>, très connu dans le domaine biomédical [68]). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Dupree et al. [66]. Cependant, d'après ces études plus récentes, les autres espèces phosphatées présentes dans le verre ne seraient pas des unités pyrophosphates  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ou des chaînes métaphosphates mais des groupes  $\text{PO}_4$  dont un atome d'oxygène serait lié au réseau silicaté par des liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$  (atome de phosphore marqué par un astérisque sur la Figure 18) [67,68,70–72]. Ainsi, dans ce domaine de composition, les liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$  se formeraient préférentiellement aux liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$  dans ce système, contrairement à ce qui était avancé par Dupree et al. [66]. D'après les travaux de modélisation moléculaire de Tilocca et al. [67], on pourrait tout de même observer des liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$  (existence d'unités pyrophosphates  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) dans ce type de systèmes mais pour des teneurs élevées en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (12 % mol dans le système  $24 \text{Na}_2\text{O} - 27 \text{CaO} - 49 [(1 - x) \text{SiO}_2 - x \text{P}_2\text{O}_5]$ .) Ces liaisons se formeraient au sein des régions riches en unités phosphatées isolées du réseau silicaté. Ces liaisons seraient très minoritaires par rapport aux liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$  [67].

---

<sup>10</sup> Le verre 45S5 est un verre bioactif développé par L. L. Hench dont la composition est  $46,14 \text{SiO}_2 - 24,34 \text{Na}_2\text{O} - 26,92 \text{CaO} - 2,6 \text{P}_2\text{O}_5$  (%mol). Sa bioactivité provient de la formation d'hydroxyapatites carbonatées lorsqu'il est dans le milieu physiologique qui permet d'assembler l'implant en verre à l'os [196].

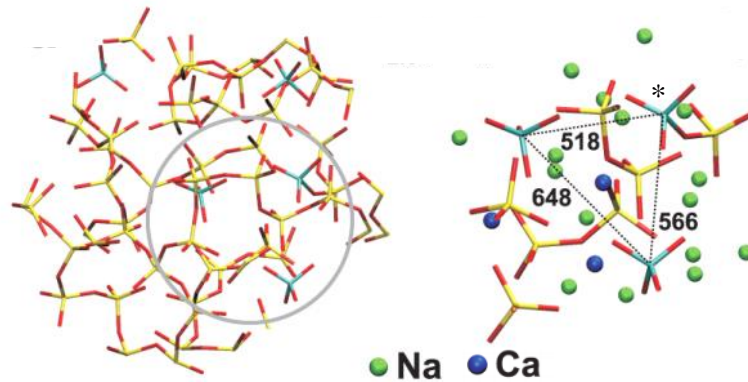


Figure 18 : Structure obtenue par modélisation moléculaire d'un verre de composition 46,1 SiO<sub>2</sub> – 24,2 Na<sub>2</sub>O – 26,9 CaO - 2,6 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Code couleur : silicium = jaune, phosphore = bleu, oxygène = rouge, sodium = vert, calcium = bleu. Les atomes de sodium et de calcium sont présentés sous forme de sphère et ceux de silicium, phosphore, oxygène sous forme de bâtons. La figure de droite correspond au zoom de la zone entourée à gauche. Les cations Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> y sont représentés [68].

#### 3.2.2.1.2. Conséquence de l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la matrice vitreuse

Lors de l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, une partie des oxydes alcalins et alcalino-terreux est donc investie dans la formation des unités phosphates (réaction acido-basique entre ces oxydes basiques et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui est un oxyde très acide). Il y a ainsi une diminution de la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants sur les entités SiO<sub>4</sub> et donc **une repolymérisation partielle du réseau silicaté** [58,63,64,66,67,73].

#### 3.2.2.1.3. Influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la température de transition vitreuse

Comme l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au verre conduit à repolymériser le réseau silicaté, il apparaîtrait cohérent que la température de transition vitreuse augmente lorsque la quantité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmente. Cependant, l'étude réalisée par O'Donnell et al. [74] met en évidence que **la température de transition vitreuse diminue avec l'augmentation de la concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (Tableau 3). Ces auteurs suggèrent qu'avec l'augmentation de leur taille, les zones riches en phosphore acquièrent un effet prépondérant sur la température de transition vitreuse par rapport au réseau silicaté. Comme ces zones sont majoritairement constituées d'unités phosphates isolées et compensées par les alcalins et alcalino-terreux elles sont donc très peu polymérisées et T<sub>g</sub> diminue.



**Tableau 3 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction notamment de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le système SiO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>O – CaO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [74].**

Composition (%mol)				T <sub>g</sub> en °C (± 5)
SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
51,06	26,10	22,84	<b>0,00</b>	519
49,46	26,38	23,08	<b>1,07</b>	513
47,84	26,67	23,33	<b>2,16</b>	511
44,47	27,26	23,85	<b>4,42</b>	491
40,96	27,87	24,39	<b>6,78</b>	485
37,28	28,52	24,95	<b>9,25</b>	482

### 3.2.2.2. Domaine 2

Ce deuxième domaine ne correspond pas au domaine d'étude développé dans ces travaux de thèse. Ainsi, il ne sera pas présenté ici mais est détaillé en Annexe 2.

### 3.2.3. Verres du système SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – M<sub>2</sub>O – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Na ou K)

Le système est complexifié par la présence de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans **le système SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – M<sub>2</sub>O, système qui se rapproche des verres nucléaires borosilicatés**. Les applications qui ont motivé les travaux sur les verres du système SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – M<sub>2</sub>O – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont entre autres pour la microélectronique [75] et le biomédical [76,77]. L'étude bibliographique présentée ici s'est concentrée sur des compositions contenant de faibles quantités de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ([P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] ≤ 6 %mol). Pour ces compositions, le silicium se trouve uniquement sous forme de tétraèdres SiO<sub>4</sub> [77–79].

#### 3.2.3.1. Spéciation du phosphore

**La spéciation du phosphore dans un verre borosilicaté est proche de celle des systèmes silicatés mais, en plus, des liaisons P – O – B peuvent exister** (mises en évidence par RMN <sup>31</sup>P) [78–81]. **Pour les compositions borosilicatées très riches en alcalins/alcalino-terreux, le phosphore est, comme dans le cas des systèmes silicatés, majoritairement sous forme d'entités isolées P<sup>0</sup>**. Ceci a été mis en évidence par RMN pour des bioverres de composition 24,6 Na<sub>2</sub>O – 26,7 CaO – (46,1 – x) SiO<sub>2</sub> – 2,6 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – x B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x variant de 0 à 46,1). Dans ce cas, plus de 90 % du phosphore est sous forme P<sup>0</sup> [80]. Pour des systèmes moins riches en alcalins, la nature des entités isolées peut varier : d'après Gan et al. [78] ou Muñoz et al. [79], en plus des groupes PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, on trouverait des entités P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>. Cela correspond à ce qui était observé pour les verres silicatés par Dupree et al [66]. Cependant, comme dans le cas des verres silicatés,

certaines travaux récents remettent en cause la présence d'entités  $P_2O_7^{4-}$  au profit de groupes phosphatés liés à des atomes de silicium [77,80].

Concernant les liaisons P – O – B, d'après Yu et al. [80] et Stone-Weiss et al. [81], l'atome de bore serait préférentiellement tétracoordonné (unités  $BO_4$ ). La proportion de liaisons P – O – B dépend notamment de la quantité de  $P_2O_5$  dans le milieu et des proportions relatives d'oxydes  $Na_2O$ ,  $B_2O_3$  et  $SiO_2$  [78,79]. Premièrement, **l'augmentation de la quantité d'oxyde de phosphore s'accompagne de l'augmentation du nombre de liaisons P – O – B** (Figure 19) [78,79]. Cela s'explique par le fait que l'ajout de phosphore dans un verre borosilicaté va entraîner une compétition entre les unités phosphatées et les unités boratées ( $BO_4$ ) pour être compensées par les alcalins (ou les alcalino – terreux). S'il n'y a pas assez de compensateurs de charge, le phosphore forme des liaisons P – O – B [79]. D'autres résultats ont été obtenus en modifiant les teneurs en  $B_2O_3$  [82],  $SiO_2$  [79] et  $Na_2O$  [79] dans les verres : une augmentation de la teneur en oxyde de bore et en silice entraîne une augmentation de la proportion de liaisons P – O – B tandis qu'une augmentation de la teneur en oxyde de sodium provoque la diminution de la proportion de liaisons P – O – B. Dans le système bioverre, ce sont les entités  $P^0$  qui forment les liaisons P – O – B [80,81], dans les autres systèmes moins riches en alcalins, ce sont les entités  $P^1$  ( $P_2O_7^{4-}$ ) selon Gan et al. et Munoz et al. [78,79].

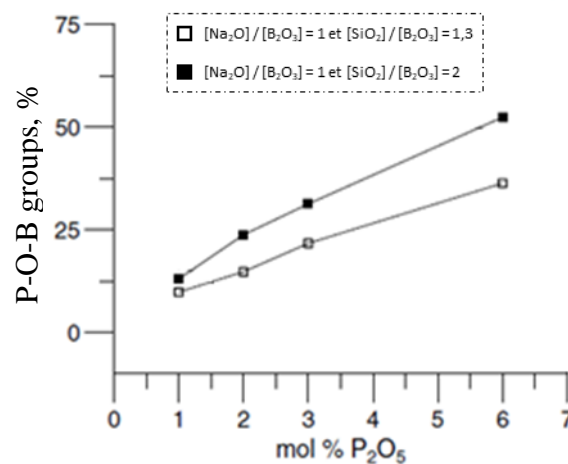


Figure 19 : Variation de la proportion de liaisons P – O – B dans des verres du système  $SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 - P_2O_5$  ( $\square$  :  $[Na_2O] / [B_2O_3] = 1$  et  $[SiO_2] / [B_2O_3] = 1,3$ ,  $\blacksquare$  :  $[Na_2O] / [B_2O_3] = 1$  et  $[SiO_2] / [B_2O_3] = 2$ ) en fonction de la teneur en  $P_2O_5$  (%mol). Dans cette étude, les espèces phosphatées liées aux atomes de bore sont de type pyrophosphate  $P_2O_7^{4-}$ , cette figure présente donc les groupes  $P_2O_7^{3-} - B$  [79].

Les deux exemples suivants permettent d'avoir une idée de la proportion de chaque type d'espèce en fonction du système étudié. Ces exemples sont tirés des travaux de Muñoz et al. obtenus par RMN [79]. Pour un verre de composition 25  $Na_2O - 25 B_2O_3 - 50 SiO_2 + 3\%$  mol de  $P_2O_5$ , les unités  $PO_4^{3-}$  représenteraient environ 3 % des entités phosphates, les unités  $P_2O_7^{4-}$  isolées en représenteraient 66 %, et les entités phosphates formant des liaisons P – O – B

correspondraient à 31 % des espèces. Dans le verre  $25 \text{ Na}_2\text{O} - 25 \text{ B}_2\text{O}_3 - 50 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ % mol de } \text{P}_2\text{O}_5$ , les entités phosphates avec des liaisons P – O – B représenteraient environ 53 % des espèces, les 47 % restant étant attribués à des entités  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  isolées. Les travaux de Muñoz et al. n'évoquent pas l'existence de liaisons P – O – Si.

### 3.2.3.2. Conséquence de l'ajout de $\text{P}_2\text{O}_5$ sur la matrice vitreuse

Comme pour les verres silicatés, l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  entraîne **une augmentation du degré de polymérisation du réseau silicaté** car les oxydes alcalins et alcalino-terreux servent en partie à former et compenser les unités phosphatées [78,79].

Concernant le bore, les travaux de recherche sur ce sujet ne sont pas univoques. Muñoz et al. [83] suggèrent que le bore sous forme d'unités  $\text{BO}_4$  est préférentiellement compensé par les ions alcalins du réseau comparé aux groupes phosphates. La spéciation du bore ne serait donc pas influencée par la présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , et ce même pour  $[\text{M}_2\text{O}]/[\text{P}_2\text{O}_5] \leq 1$ . Au contraire, selon Gan et al. [78], la spéciation du bore serait influencée à la fois par la concentration en  $\text{B}_2\text{O}_3$  et par la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pour les domaines métaboriques ( $[\text{M}_2\text{O}] = [\text{B}_2\text{O}_3]$ ) et perboriques ( $[\text{M}_2\text{O}] < [\text{B}_2\text{O}_3]$ ), l'introduction de phosphore diminuerait la proportion relative d'unités  $\text{BO}_4$  par rapport aux unités  $\text{BO}_3$ . Des compensateurs de charge d'unités  $\text{BO}_4$  viendraient compenser les unités phosphates. Dans le cas du domaine peralcalin ( $[\text{M}_2\text{O}] > [\text{B}_2\text{O}_3]$ ), cet effet n'est pas visible. La spéciation du bore ne serait pas modifiée et les ions modificateurs du réseau silicaté pour des compositions sans  $\text{P}_2\text{O}_5$  deviendraient compensateurs de charge des unités phosphates en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 3.2.3.3. Influence du phosphore sur la température de transition vitreuse

L'évolution de la température de transition vitreuse des verres du système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$  ( $[\text{P}_2\text{O}_5] = 3 \text{ % mol}$ ) a été étudiée par Muñoz et al. en faisant varier K ( $[\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ ) entre 0,86 et 2 et R ( $[\text{Na}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ ) entre 0,25 et 2 [79] (Tableau 4). Les rapports K et R sont les mêmes que ceux introduits dans le modèle de Bray (§ 3.1.2.1). D'après ces travaux, l'évolution de  $T_g$  dépend de la spéciation du phosphore. Pour des systèmes possédant une quantité importante d'atomes de phosphore liés au réseau (liaisons P – O – B qui représentent plus de 38 % des entités phosphatées), l'ajout de 3 % mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  provoque la diminution de  $T_g$ . Ces systèmes sont caractérisés par une faible teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $R < 1$ , Tableau 4). Au contraire, pour les systèmes où le phosphore est moins lié au réseau (les liaisons P – O – B impliquent moins de 38 % des atomes de phosphore d'après Muñoz et al. [79]),  $T_g$  augmente avec l'ajout de 3 % mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Cette plus faible liaison du phosphore au réseau s'explique par la plus importante teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  de ces systèmes ( $R \geq 1$ , Tableau 4) qui peuvent compenser les charges des unités phosphatées isolées.

**Tableau 4 : Evolution de la température de transition vitreuse dans le système  $R \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{ SiO}_2$  lors de l'ajout de 3 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en fonction des rapports R et K [79].**

R	K	$T_g$ (°C) sans $\text{P}_2\text{O}_5$	$T_g$ (°C) avec 3 %mol $\text{P}_2\text{O}_5$	Evolution de $T_g$ avec 3 %mol de $\text{P}_2\text{O}_5$
0,25	2	492	455	Diminution
0,5	2	501	479	Diminution
0,75	2	563	537	Diminution
1	2	515	517	Stable
1,5	2	480	491	Augmentation
2	2	429	498	Augmentation
1	0,86	474	490	Augmentation
1	1,3	492	502	Augmentation

### 3.2.3.4. Influence de l'ajout de $\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les verres du système $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ (M = Na, Li ou K)

Comme pour le bore, l'aluminium peut se lier aux entités phosphate en formant des liaisons P – O – Al [84–86]. Ainsi, les travaux de Toplis et al. [85] ont montré par RMN MAS  $^{31}\text{P}$  que des liaisons P – O – Al sont présentes dans un verre de composition 0,8  $\text{Na}_2\text{O} - 0,2 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2 + 3$  %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Glatz [87] a également étudié par RMN l'environnement du phosphore dans des verres d'aluminosilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 + 1$  ou 3 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  avec variation du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  entre 0 et 1,3) et de sodium (composition 27,0  $\text{Na}_2\text{O} - 19,0 \text{Al}_2\text{O}_3 - 52,6 \text{SiO}_2 + 1$  ou 3 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). D'après ces travaux, des liaisons P – O – Al existent quelle que soit la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En outre, **différentes études suggèrent que les liaisons P – O – Al sont préférentiellement formées par rapport aux liaisons P – O – B** [88,89]. Pinet et al. [88] mettent en évidence par MEB-EDX, dans le cas d'un verre borosilicaté, que l'aluminium permet de connecter les réseaux phosphatés et silicatés. De même, dans un verre borosilicaté alcalin présentant une séparation de phase avec une phase riche en silicium et une riche en bore, l'ajout d'aluminium permet de faire passer une partie du phosphore, jusque-là totalement incorporé dans la phase riche en bore, dans la phase riche en silicium [89].

### 3.2.4. Cristallisation des phases phosphatées dans les systèmes silicatés

Dans cette partie, notre étude bibliographique se concentre sur la structure et les propriétés des phases susceptibles de cristalliser dans des systèmes assez proches de ceux de nos travaux de thèse, à savoir des systèmes silicatés sodiques ou sodocalciques avec de faibles teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (< 10 %mol) et pouvant renfermer  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans ces systèmes, du fait de la faible teneur en phosphore, la silice est toujours sous forme d'entités  $\text{SiO}_4$ .

Dans ce type de système, la présence d'unités phosphates isolées tend à conduire à de la séparation de phases et de la cristallisation de phases riches en phosphore. Les données de la littérature recensent la cristallisation de plusieurs phases phosphates, qui sont notamment  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [87],  $\text{NaCaPO}_4$  [63,65,90] et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [63,83].

### 3.2.4.1. $\text{Na}_3\text{PO}_4$

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  est une phase réfractaire (sa température de fusion est de 1512 °C [91]). Cette phase possède deux formes allotropiques et la transition de phase entre ces deux structures se situe entre 320 et 340 °C [91,92]. La structure basse température ( $\alpha$ ) est quadratique tandis que la structure haute température ( $\gamma$ ) est cubique. Dans ces deux phases, le phosphore est uniquement sous forme de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  isolés (unités  $\text{P}^0$ ). Le passage entre les deux formes allotropiques est dû à la réorientation des tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Concernant la phase  $\alpha$  basse température quadratique, celle-ci appartient au groupe d'espace  $\text{P}\bar{4}2_1/c$  et les paramètres de maille valent  $a = b = 10,81 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,82 \text{ \AA}$  [93]. La phase  $\gamma$  haute température est cubique et appartient au groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}m$ , son paramètre de maille vaut  $7,425 \text{ \AA}$  [94]. Sa structure peut être décrite comme un réseau CFC de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$ , où les cations  $\text{Na}^+$  occupent les sites tétraédriques et octaédriques (Figure 20) [93].

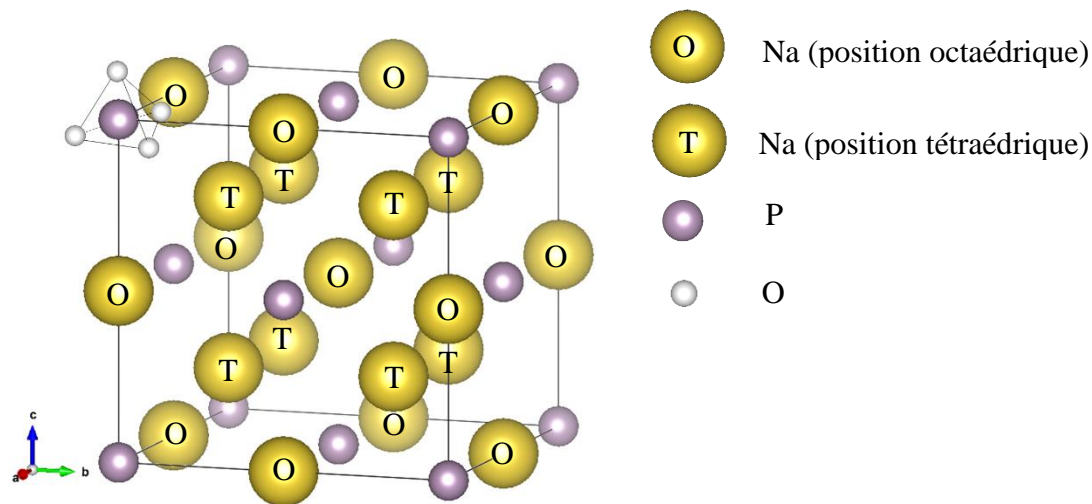


Figure 20 : Représentation de la phase cubique  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (phase haute température). Pour plus de lisibilité, les atomes d'oxygène n'ont été représentés que pour un tétraèdre  $\text{PO}_4$  (atome de P en position 0,0,1).

Notons que  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  est très soluble dans l'eau (14,4 g pour 100 g d'eau à 25 °C) [95].

Cette phase  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{PO}_4$  est une structure hôte pour la formation de solutions solides et les substitutions peuvent se faire sur le site du sodium ou du phosphore [96]. Cette caractéristique a été très étudiée pour les propriétés de conduction électrique qui en découlent (formations de lacunes) [97]. Les trois types de systèmes étudiés sont  $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{E}_x\text{O}_4$  (E = S, Se, **Mo**, W) [96],  $\text{Na}_{3-4x}\text{M}_x\text{PO}_4$  (M = Zr, Hf, Ti, Sn, Ce, Th) [98] et  $\text{Na}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$  (M = Mg, Zn, **Ca**, Sr) [94]. Nous présenterons ici le cas du système  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ . Le système  $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  sera détaillé en § 3.4.

Au sein de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  des atomes de calcium peuvent se substituer aux atomes de sodium et former la solution solide  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  [94,99]. Le diagramme de phase de  $\text{Na}_{3-x}\text{Ca}_{x/2}\text{PO}_4$  avec  $0 \leq x \leq 0,5$  est présenté en Figure 21. Sans calcium ( $x = 0$ ), on trouve les deux phases allotropiques présentées précédemment, à savoir la phase  $\alpha$  (tétraгонаle) jusqu'à environ 340 °C et la phase  $\gamma$  (cubique) au-dessus. Avec l'ajout de calcium et la formation d'une solution solide, la phase  $\gamma$  est stabilisée à plus basse température (270 °C). Alors que la substitution du sodium par d'autres cations divalents (Mg et Zn) a pour conséquence de stabiliser la phase  $\gamma$  cubique sur toute la gamme de température [94], dans le cas du calcium, une phase  $\beta$  apparaît en dessous de 250 °C [94,99]. Cette phase est dérivée de la phase  $\gamma$  cubique, elle correspond en effet à l'ordonnement de cette phase à basse température qui semble liée à l'ordonnement des cations : elle a une structure quadratique qui correspond à deux fois la taille de la maille cubique et qui est légèrement compressée selon la direction c [99].

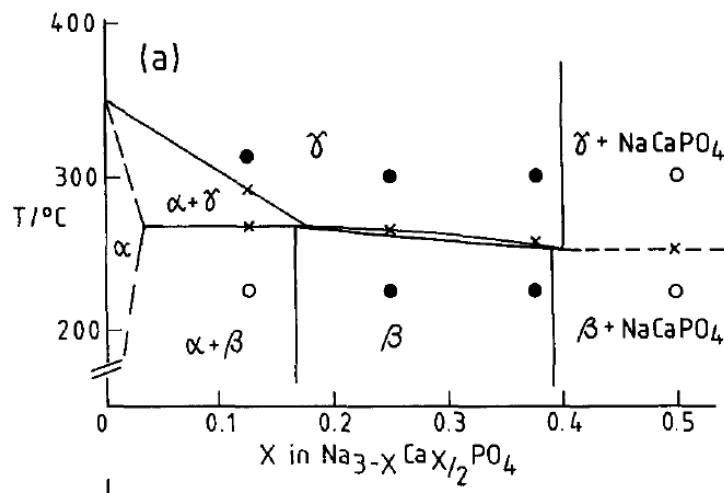


Figure 21 : Diagramme de phase partiel de  $\text{Na}_{3-x}\text{Ca}_{x/2}\text{PO}_4$  (•) une seule phase, (o) deux phases, (x) transition de phase [94].

La phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  n'est pas souvent observée dans les études de cristallisation des verres silicatés contenant du phosphore. La cristallisation de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  a été observée par exemple pour des compositions avec  $\text{Na}_2\text{O}$  comme seul oxyde modificateur telle que  $51 \text{ SiO}_2 - 18,4 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 27,6 \text{ Na}_2\text{O} - 3 \text{ P}_2\text{O}_5$  (% mol) après traitement à 825 °C pendant 4 h [87]. Pour

des verres sodocalciques renfermant des entités isolées phosphatées, on observe plus généralement la cristallisation de la phase mixte  $\text{NaCaPO}_4$  [63,65,90].

Enfin, si l'oxyde alcalin considéré n'est plus  $\text{Na}_2\text{O}$  mais  $\text{Li}_2\text{O}$ , la cristallisation de la phase  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  a été mise en évidence par exemple dans le verre  $\text{Li}_2\text{O} - 2 \text{SiO}_2 + 5 \text{ \% mol de P}_2\text{O}_5$  [100]. A la différence de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , cette phase est peu soluble dans l'eau (0,04 g pour 100 g d'eau, température ambiante) [101]. Cette phase est orthorhombique (deux descriptions structurales ont été publiées, l'une avec le groupe d'espace  $\text{Pmn}2_1$  et l'autre dans le groupe  $\text{Pnma}$ ) [102].

#### 3.2.4.2. $\text{NaCaPO}_4$

Il s'agit également d'une phase très réfractaire ( $T_f > 1800 \text{ °C}$  [103]). Elle possède deux formes allotropiques : une phase  $\beta$  stable au-dessous de  $650 \text{ °C}$  et une phase  $\alpha$  stable au-dessus de  $650 \text{ °C}$  [104]. Les deux phases sont orthorhombiques. La phase  $\beta$  (basse température) appartient au groupe d'espace  $\text{Pnam}$  avec  $a = 6,797 \text{ Å}$ ,  $b = 9,165 \text{ Å}$ ,  $c = 5,406 \text{ Å}$  (fiche ICDD 00-029-1193). La phase  $\alpha$  (haute température) a pour groupe d'espace  $\text{Pn}2_1a$  et pour paramètres de maille  $a = 20,397 \text{ Å}$ ,  $b = 5,412 \text{ Å}$ ,  $c = 9,161 \text{ Å}$  [105]. Ces deux structures sont en réalité très proches (la maille  $\alpha$  se déduit de la maille  $\beta$  en inversant  $b$  et  $c$  et en multipliant  $a$  par 3).  $\text{NaCaPO}_4$  se forme par exemple pour les compositions sodocalciques  $62,9 \text{ SiO}_2 - 19,3 \text{ Na}_2\text{O} - 14,7 \text{ CaO} - 3,1 \text{ P}_2\text{O}_5$  (%mol, refroidissement à  $20 \text{ °C.h}^{-1}$ ) [65],  $37,28 \text{ SiO}_2 - 28,52 \text{ Na}_2\text{O} - 24,95 \text{ CaO} - 9,25 \text{ P}_2\text{O}_5$  (%mol, traitement thermique à  $650 \text{ °C}$ ) [63] ou  $55,0 \text{ SiO}_2 - 17,4 \text{ Na}_2\text{O} - 12,0 \text{ CaO} - 3,6 \text{ P}_2\text{O}_5 - 12 \text{ MoO}_3$  (%mol, échantillon trempé) [90]. Dans ces études, la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ne se forme pas.

La phase  $\text{NaCaPO}_4$  est beaucoup moins soluble dans l'eau (0,1 g pour 100 g d'eau distillée,  $\text{pH} = 7$ , température ambiante) [106] que la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

#### 3.2.4.3. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

La phase  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  présente une température de fusion de  $998 \text{ °C}$  [91]. Elle est constituée d'entités dimériques pyrophosphates  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  et est également susceptible de cristalliser dans les verres silicatés contenant du phosphore. A température ambiante, cette phase est orthorhombique. Son groupe d'espace est  $\text{P}2_12_12_1$  et ses paramètres de maille sont  $a = 9,367 \text{ Å}$ ,  $b = 5,390 \text{ Å}$ ,  $c = 13,480 \text{ Å}$  [107]. Il existe également d'autres variétés allotropiques en fonction de la température. D'après Berak et al. ces formes allotropiques sont au nombre de 4, en plus de la phase à température ambiante [103,108]. Cependant, il y a peu de résultats sur les structures de ces polymorphes, celles-ci sont mal connues. Cette phase a été observée par exemple dans les travaux d'O'Donnell cités précédemment relatifs à des verres silicosodocalciques [63] et dans ceux de Muñoz et al. pour les compositions borosilicatées  $3 \text{ SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  et  $2 \text{ SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Na}_2\text{O}$  avec 3 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  [83].

Le diagramme de phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  est présenté en Figure 22 [91]. Ce diagramme présente une composition eutectique fondant à 952 °C.

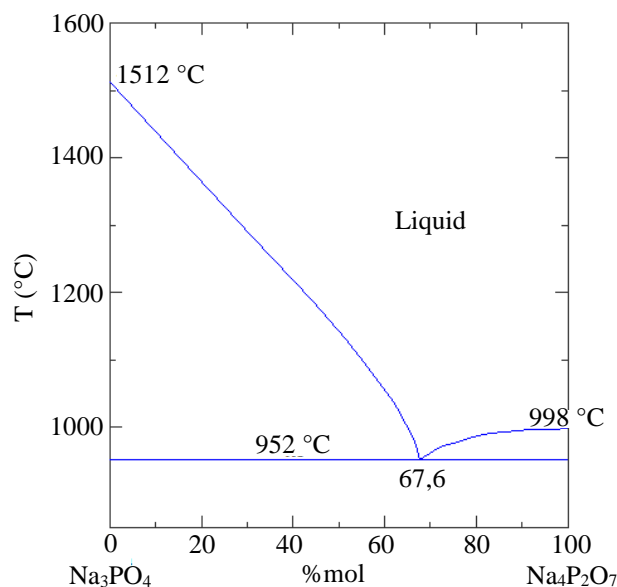


Figure 22 : Diagramme de phase du système  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [91].

La phase  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  est soluble dans l'eau (solubilité dans l'eau d'environ 5 g par 100 g d'eau à 25 °C [109]).

Les caractéristiques des trois principales phases observées dans les systèmes silicatés sodocalciques sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des différentes phases phosphatées formées dans les systèmes silicatés sodocalciques.

Phase	Entité phosphatée	Structure	T <sub>f</sub> (°C)
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{PO}_4^{3-}$	BT : quadratique ( $\alpha$ ) HT : cubique ( $\gamma$ )	> 1500
$\text{NaCaPO}_4$	$\text{PO}_4^{3-}$	orthorhombique	> 1800
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	BT : orthorhombique	998

#### 3.2.4.4. Effet de changements de composition sur la cristallisation de phosphates au sein des verres borosilicatés

D'après les travaux récents de Stone-Weiss et al. dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  [81], la capacité d'un verre silicaté à incorporer  $\text{P}_2\text{O}_5$  sans conduire à de la séparation de phase est liée à la formation de liaisons P – O – B qui permettent l'intégration du phosphore au sein du réseau. Ces résultats sont corroborés par les travaux de Muñoz et al. (système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ ) [79] selon lesquels plus les unités phosphatées sont reliées au réseau (liaisons P – O – B) moins on observe la cristallisation de phases phosphatées ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  dans leurs études [83])



Alors que dans un système binaire  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ , le phosphore se lie au silicium par des liaisons P – O – Si, en présence d'ion alcalin (et / ou alcalino-terreux), le phosphore tend à créer en majorité des unités isolées (monomériques ou dimériques) du réseau silicaté et compensées par les ions alcalins (et/ou alcalino-terreux). Dans les systèmes borosilicatés et aluminoborosilicatés contenant des ions alcalins (et/ou alcalino-terreux), des unités phosphates reliées au réseau vitreux par des liaisons du type P – O – B, P – O – Al (voire selon certaines études, P – O – Si) peuvent être présentes. La proportion de ces unités reliées au réseau vitreux augmente notamment quand la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmente ou bien quand celle en ions modificateurs diminue. Concernant la cristallisation de phases phosphates, plus les systèmes contiennent d'unités phosphates isolées, plus leur tendance à la cristallisation est importante. Les phases phosphatées sodocalciques pouvant cristalliser sont  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$  ou  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

### 3.3. Le molybdène dans les verres silicatés

Le molybdène est un produit de fission abondant (Figure 2) formé dans les réacteurs nucléaires et ses nombreux isotopes ( $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ) présents dans les solutions de retraitement sont stables [110]. Cet élément a été beaucoup étudié dans le cadre de la recherche sur les matrices de confinement de déchets radioactifs. En effet, comme sa solubilité est relativement faible dans les matrices (alumino)borosilicatées (~ 1 – 3 %mol [111–114]), au-dessus d'une certaine concentration il peut conduire à de la séparation de phase au sein du liquide en fusion et à la formation de phases cristallines (molybdates) après refroidissement du colis de verre [111,115–120]. Comme ces phases molybdates sont susceptibles d'incorporer des éléments radioactifs comme le césium [113,120,121], on cherche, dans les matrices de conditionnement des déchets de haute activité à vie longue, à éviter leur formation, surtout si ces phases présentent une faible durabilité chimique (cas de la formation nuisible de « yellow phases » renfermant des phases molybdates alcalines solubles dans l'eau) [122,123].

Ces problématiques se retrouvent dans le conditionnement des déchets de démantèlement pour lequel  $\text{MoO}_3$  représente environ 7,5 %mass du déchet (c'est-à-dire une teneur moyenne proche de celle rencontrée dans les déchets issus du retraitement du combustible  $\text{UOx}$ , Figures 5 et 6) et dans lequel on retrouve aussi du césium<sup>11</sup>. C'est pourquoi, dans cette partie, nous détaillerons **les principales connaissances sur le molybdène en termes d'incorporation dans la matrice**

<sup>11</sup> Dans le cas des déchets de démantèlement UP1, la teneur moyenne en  $\text{Cs}_2\text{O}$  serait cependant plus faible (1 %mass, Figure 1) que dans les déchets issus du retraitement du combustible  $\text{UOx}$  (4,5 %mass, Figure 2).

**vitreuse, de phases cristallines susceptibles de se former et de méthodes de contrôle de la solubilité du molybdène dans les verres silicatés.**

### 3.3.1. Etat d'oxydation, coordinence et spéciation du molybdène

Dans les verres silicatés, le molybdène peut exister sous différents états d'oxydation :  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{3+}$ . Dans le cas de verres élaborés sous conditions atmosphériques, le molybdène est majoritairement +6, état d'oxydation le plus stable du Mo [124–126].  $\text{Mo}^{6+}$  est un cation modificateur ayant une force de champ élevée. En effet, la distance  $\text{Mo}^{6+}\text{-O}$  est comprise entre 1,76 et 1,78 Å dans les verres silicatés [127,128] et donc, la force de champ de  $\text{Mo}^{6+}$  est comprise entre 1,89 et 1,94 Å<sup>-2</sup>. Cette valeur est caractéristique de cations à force de champ élevée et traduit le fort pouvoir polarisant du cation, c'est-à-dire sa capacité à déformer un nuage électronique (celui de l'oxygène pour les oxydes) [18]. En terme chimique, cela signifie que  $\text{MoO}_3$  est un oxyde très acide.

En ce qui concerne le rôle structural du molybdène dans les verres silicatés, des études de spectroscopie d'absorption par rayons X (XANES, EXAFS) ont montré que  $\text{Mo}^{6+}$  est tétracoordonné à des atomes d'oxygène, formant des **entités oxoanioniques  $\text{MoO}_4^{2-}$**  (Figure 23) [127,129]. Ces entités sont **isolées du réseau** (absence de liaisons Mo – O – Si) et la compensation de charge des oxoanions se fait par les ions alcalins ou alcalino-terreux disponibles [127]. Les entités molybdates seraient localisées dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux, à savoir les régions riches en atomes d'oxygène non-pontants et en modificateurs de réseau [127]. Cette localisation des molybdates (entités mobiles) dans les zones dépolymérisées riches en alcalins et alcalino-terreux est considérée comme la cause de la faible solubilité du molybdène dans ces verres [127,130]. Cette faible solubilité du molybdène dans les matrices silicatées en fait l'un des éléments les plus limitants de l'incorporation des déchets dans les verres nucléaires de haute activité (risque de formation de phases molybdates hydrosolubles pouvant accueillir du césium radioactif).

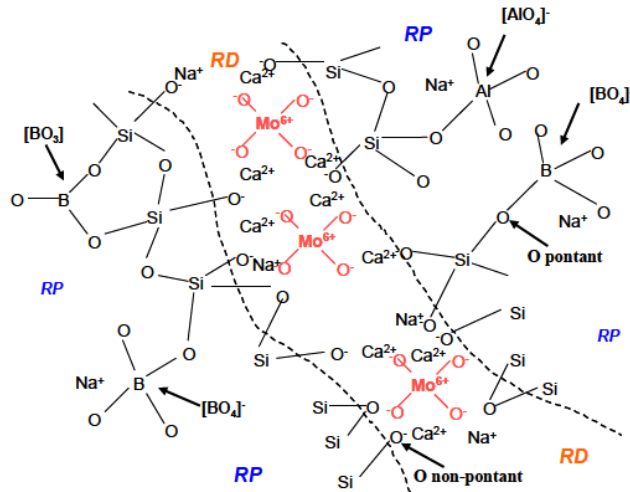


Figure 23 : Schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté contenant du molybdène, d'après les résultats reportés dans la littérature [115,127,131] et selon le modèle du réseau aléatoire modifié des verres silicatés [132]. RD : région dépolymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène non-pontants), RP : région polymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène pontants). Les lignes en pointillés séparent les régions polymérisées des régions dépolymérisées.

### 3.3.2. Conséquence de l'ajout de MoO<sub>3</sub> sur la matrice vitreuse

L'ajout de MoO<sub>3</sub> dans un verre silicaté alcalin ou alcalino-terreux entraîne donc la formation d'entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Un compensateur de charge est nécessaire pour assurer l'électroneutralité locale autour de celles-ci. Les entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont préférentiellement compensées par rapport aux atomes d'oxygènes non-pontants des unités SiO<sub>4</sub> [111,133], ce qui conduit à une **polymérisation de la matrice silicatée** comparé à la structure du même verre sans ajout de MoO<sub>3</sub>. De même, les entités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont préférentiellement compensées par rapport aux unités BO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ainsi, **la proportion d'entités BO<sub>4</sub><sup>-</sup> diminue avec l'ajout de MoO<sub>3</sub>** [111,112]. La Figure 24 représente la diminution de la proportion d'entités BO<sub>4</sub><sup>-</sup> en fonction du taux de MoO<sub>3</sub> introduit dans un verre de composition 63,5 SiO<sub>2</sub> – 16,9 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,6 Na<sub>2</sub>O (%mol) [111].

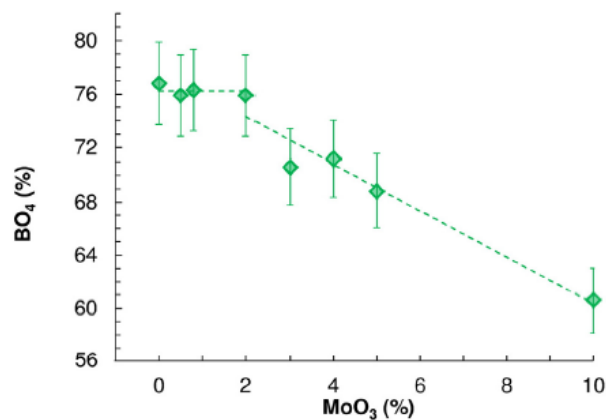


Figure 24 : Evolution de la proportion d'entités BO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans le système 63,5 SiO<sub>2</sub> – 16,9 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19,6 Na<sub>2</sub>O en fonction du taux de MoO<sub>3</sub> (%mol). Ces résultats ont été obtenus par RMN MAS de <sup>11</sup>B [111].

En revanche, l'environnement de l'aluminium n'est pas significativement modifié lors de l'ajout de MoO<sub>3</sub> [112]. En effet, les travaux d'Ohkubo et al. [112] menés par RMN MAS de <sup>27</sup>Al dans le système 65,3 SiO<sub>2</sub> – 16,9 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13 Na<sub>2</sub>O ont montré que l'aluminium, initialement présent sous forme d'entités AlO<sub>4</sub> et AlO<sub>5</sub> avant introduction de MoO<sub>3</sub>, n'est pas influencé par l'ajout de MoO<sub>3</sub>.

### 3.3.3. Influence de MoO<sub>3</sub> sur la température de transition vitreuse

Les études réalisées sur des verres aluminosilicatés et borosilicatés ont montré que **l'introduction de molybdène dans le système diminue leur température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>)** (Figure 25) [114,131,133]. Ce résultat est opposé à celui attendu du fait de la repolymérisation du réseau vitreux. En effet, on a vu plus haut que le molybdène s'associant avec les alcalins du réseau, le nombre d'atomes d'oxygène non-pontants diminue et T<sub>g</sub> devrait donc augmenter. Caurant et al. attribuent ce phénomène à l'augmentation de la taille des domaines dépolymérisés avec la teneur en MoO<sub>3</sub> [133].

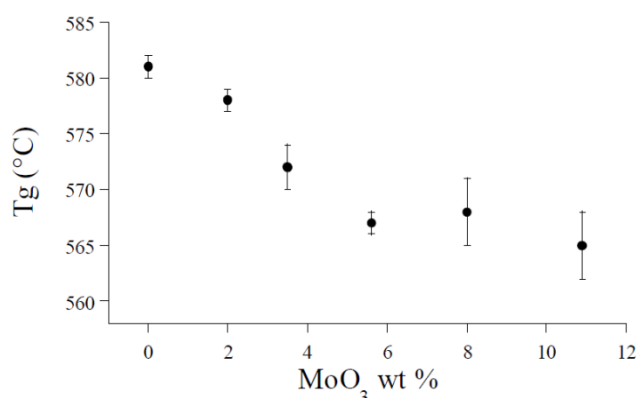


Figure 25 : Evolution de la température de transition vitreuse d'un verre de composition 58.2 SiO<sub>2</sub> - 13.77 Na<sub>2</sub>O - 9.81 CaO - 18.08 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la teneur en MoO<sub>3</sub> [131].

### 3.3.4. Phénomènes de cristallisation

Des phénomènes de cristallisation impliquant le molybdène peuvent se produire, soit lors de l'élaboration du verre, c'est-à-dire à haute température dans la fonte [134], soit au cours du refroidissement du liquide surfondu [135] ou lors de traitements thermiques du verre [136]. Un exemple bien connu de phases contenant des molybdates et se formant - par démixtion dans l'état liquide - lors de l'élaboration du verre est le cas des « yellow phases <sup>12</sup> » évoqué plus haut [134]. Ces phases, liquides à haute température puis se solidifiant en cristallisant lors du refroidissement du liquide, résultent généralement d'une mauvaise réactivité entre le déchet et la fritte. Cette mauvaise réactivité peut être due à une quantité trop élevée de molybdène dans

<sup>12</sup> Le nom « yellow phases » vient du fait que ces phases contiennent également des chromates. Le transfert de charge O – Cr dans les chromates étant dans le violet, ces phases ont une couleur jaune.

le déchet par rapport à la température de fusion utilisée ou à une réaction inachevée (temps de réaction trop court). Quel que soit le mécanisme de formation de ces phases contenant du molybdène, il apparaît important d'étudier leur cristallisation. En effet, ces phases molybdates généralement peu durables par rapport au verre sont susceptibles d'incorporer du césium.

#### **3.3.4.1. Les phases molybdates susceptibles de se former**

Les études réalisées sur l'incorporation du molybdène dans des matrices silicatées utilisent majoritairement  $\text{Na}^+$  comme alcalin et  $\text{Ca}^{2+}$  comme alcalino-terreux car ces cations sont les plus fréquemment rencontrés dans les compositions verrières [111,112,116,133,137,138]. Dans ce type de système, deux phases majoritaires sont susceptibles de se former :  **$\text{CaMoO}_4$**  et  **$\text{Na}_2\text{MoO}_4$**  [111,115–120].

La première de ces phases,  $\text{CaMoO}_4$  (powellite) possède une structure quadratique de type scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) dans laquelle le molybdène est présent sous la forme de tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  (comme dans les verres silicatés). Sa température de fusion est de l'ordre de 1445 °C. La powellite possède une très faible solubilité dans l'eau à 25 °C [139] [135]. Par ailleurs, en conditions d'irradiation comme c'est le cas dans un colis de verre de déchets nucléaires hautement radioactifs, la powellite possède une bonne résistance aux irradiations  $\beta$  [140] et aux irradiations par les ions lourds pour simuler l'effet des irradiations  $\alpha$  [141,142].

Les études réalisées dans des systèmes borosilicatés ou aluminoborosilicatés ont montré que, par refroidissement de la fonte, la cristallisation de cette phase a lieu entre 900 et 1100 °C, après l'apparition d'un phénomène de séparation de phase liquide – liquide [118,135]. La powellite cristallise à l'intérieur des sphérules de phase séparée sous forme de bipyramides à base carrée (Figure 26) [65]. La powellite peut également se former avec d'autres alcalino-terreux tels que Sr ou Ba [143]. Toutefois, la durabilité chimique de la phase formée  $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{MoO}_4$  diminue lorsque le rayon ionique de l'alcalino-terreux augmente [144].

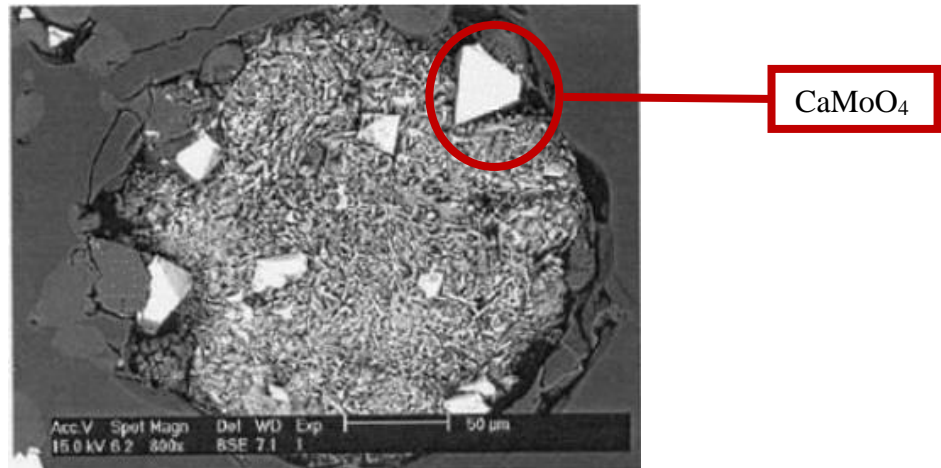


Figure 26 : Cliché MEB d'un verre appartenant au système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ , refroidi lentement à  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $0,8 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  à la température ambiante [65].

La deuxième des phases riches en molybdène susceptible de se former,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , a une température de fusion  $690 \text{ }^\circ\text{C}$  (donc bien plus faible que celle de  $\text{CaMoO}_4$ ) [139,145]. Cette phase possède quatre polymorphes en fonction de la température. A température ambiante, la forme stable de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  présente une structure cubique ( $\alpha$ ) de type spinelle (groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  avec  $a = 9,10 \text{ \AA}$  [146]). Les différents polymorphes et les températures de transition de phases sont regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Températures de transitions de phases allotropiques de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [145].

Transitions de phases	Températures de transition de phase ( $^\circ\text{C}$ )
Cubique ( $\alpha$ )	
↓	460
Orthorhombique ( $\beta$ )	
↓	600
Orthorhombique ( $\gamma$ )	
↓	625
Hexagonale ( $\delta$ )	

La cristallisation de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  au sein d'un système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$  refroidi depuis l'état liquide intervient vers  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  et comme pour la powellite, elle se produit après l'apparition d'un phénomène de séparation de phase liquide – liquide [135]. Malgré la forte solubilité dans l'eau de cette phase, il a été récemment montré [111] pour des verres simples de borosilicate de sodium renfermant des teneurs croissantes en  $\text{MoO}_3$  (0-10 %mol) que la séparation de phase par nucléation-croissance suivie de la cristallisation au sein des gouttelettes de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (parfois accompagnée de la phase  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) conduisaient finalement à une amélioration de la durabilité de la matrice globale. Ceci est dû à l'augmentation du degré de réticulation du verre résiduel - qui reste toujours très majoritaire - et donc à l'augmentation

de sa résistance à l'altération par l'eau (diminution de la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants et de la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$ , Figure 27).

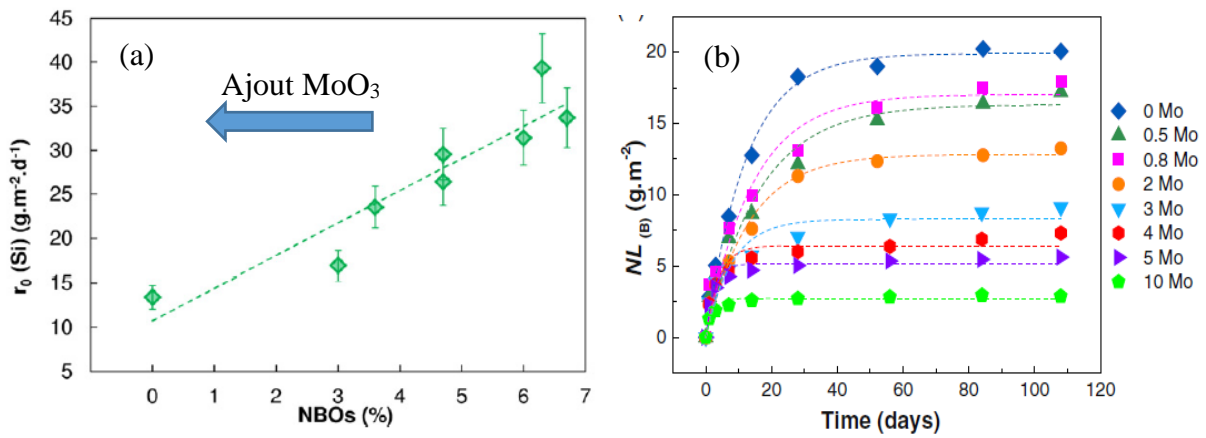


Figure 27 : (a) Evolution de la vitesse initiale de dissolution en fonction du pourcentage d'atomes d'oxygène non-pontants, (b) Evolution de la perte de masse en bore normalisée en fonction du temps pour différentes teneurs en  $\text{MoO}_3$  (%mol) [111].

La solubilité de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  dans l'eau est importante [139], plus de 1000 fois supérieure à celle de  $\text{CaMoO}_4$ .

Dans les frittes utilisées pour incorporer des déchets de haute activité, l'oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$  est également présent [134,147], en raison de son effet bénéfique sur la viscosité en substitution partielle à  $\text{Na}_2\text{O}$ . En effet, à teneur molaire équivalente en oxydes alcalins,  $\text{Li}_2\text{O}$  a un meilleur effet fluidifiant que  $\text{Na}_2\text{O}$ . Par ailleurs, comme on l'a déjà vu, le césium est également un alcalin que l'on retrouve dans les déchets nucléaires (produit de fission en partie radioactif). Ainsi, au cours du refroidissement de verres riches en  $\text{MoO}_3$  comprenant plusieurs types d'alcalins ( $\text{Cs}_2\text{O}$  –  $\text{Na}_2\text{O}$  voire  $\text{Li}_2\text{O}$ ) riches en  $\text{MoO}_3$ , d'autres phases cristallines peuvent se former, comme  $\text{CsNaMoO}_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  ou  $\text{CsLiMoO}_4$  [113,121,134,148].

### 3.3.4.2. Peut-on jouer sur la nature des phases molybdates susceptibles de cristalliser dans les verres ? Peut-on augmenter l'incorporation de $\text{MoO}_3$ dans le réseau vitreux ?

#### 3.3.4.2.1. Orientation de la nature de la phase molybdate qui cristallise

D'après la littérature [116,133,138], **il est possible de favoriser la formation de la phase molybdate  $\text{CaMoO}_4$  au détriment de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$** . Cela a été réalisé en augmentant la quantité d'oxyde de bore dans un verre silicaté renfermant du molybdène. En effet, dans les études où il n'y a pas de bore, la phase majoritaire est  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et la phase minoritaire est  $\text{CaMoO}_4$  [65,149]. L'ajout de bore conduit à la création d'espèces  $\text{BO}_4^-$  qui sont préférentiellement compensées par les ions  $\text{Na}^+$  (Figure 23). Ainsi, ces derniers sont moins

disponibles pour compenser les tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$ , la compensation se fera par les atomes de calcium. La phase qui cristallise sera donc préférentiellement  $\text{CaMoO}_4$  [116,133,138]. La Figure 28 met en évidence la modification du déplacement chimique du molybdène obtenu par RMN MAS de  $^{95}\text{Mo}$  dans un système borosilicaté sodocalcique, d'abord proche de celui d'un molybdate de sodium qui devient ensuite caractéristique d'un molybdate de calcium, lorsque la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  augmente [116]. D'après l'étude réalisée par Magnin et al. [116] dans un système borosilicaté sodocalcique, seule la phase  $\text{CaMoO}_4$  cristallise lorsque la quantité d'oxyde de bore est proche ou supérieure à celle de l'oxyde de sodium, seul oxyde alcalin présent.

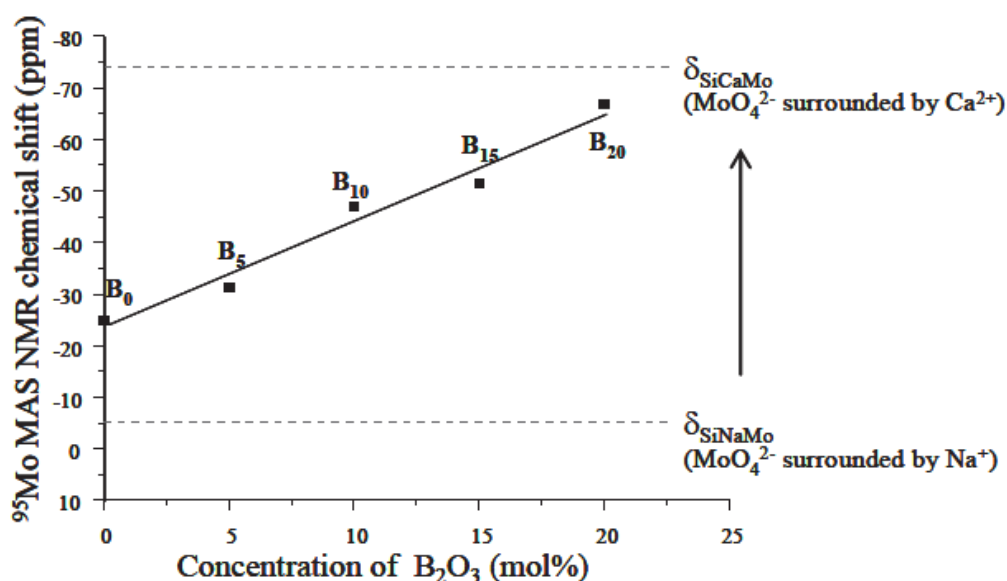


Figure 28 : Déplacement chimique de RMN MAS de  $^{95}\text{Mo}$  en fonction du taux de bore dans le système  $(1-x)\{72,4\text{SiO}_2 - 15,3\text{Na}_2\text{O} - 9,4\text{CaO} - 2,8\text{MoO}_3\} - x\text{B}_2\text{O}_3$  (%mol) [116].

### 3.3.4.2.2. Effet de l'incorporation de terres rares

L'incorporation de terres rares dans les verres aluminoborosilicatés permet d'augmenter la limite d'incorporation de l'oxyde de molybdène [138,150]. En effet, Chouard et al. [150] ont montré que pour 1,65 %mol de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dans un verre aluminoborosilicaté sodocalcique contenant 1,6 %mol de  $\text{MoO}_3$ , aucune cristallisation de molybdates n'a lieu au cours du refroidissement du liquide surfondu ( $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) (Figure 29).



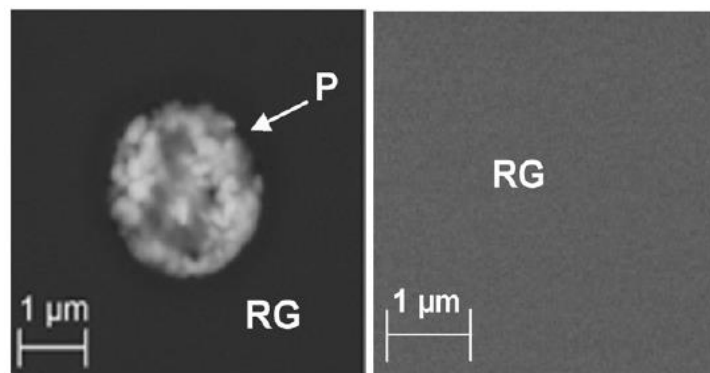


Figure 29 : Clichés MEB en électrons rétro-diffusés après refroidissement lent ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) d'un verre du système  $57,95\text{ SiO}_2 - 10,45\text{ B}_2\text{O}_3 - 5,11\text{ Al}_2\text{O}_3 - 16,49\text{ Na}_2\text{O} - 8,40\text{ CaO} - 1,61\text{ MoO}_3$  Gauche : verre sans  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , cristallisation de powellite (P) dans le verre résiduel (RG) Droite : verre contenant 1,65 %mol de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et ne présentant pas de phase molybdate cristallisée.

Deux hypothèses sont avancées dans la littérature pour expliquer ce phénomène. D'après Chouard et al. [150], les ions  $\text{Nd}^{3+}$  seraient localisés dans les mêmes zones dépolymérisées que les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  et conduiraient à une dispersion de ces entités, gênant ainsi leur regroupement. En effet, les ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont reliés aux atomes d'oxygène non-pontants par des liaisons ioniques fortes à la différence des entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  qui sont mobiles (liaisons en pointillés sur la Figure 30). Selon Brehault et al., les ions  $\text{Nd}^{3+}$  auraient tendance à se localiser dans les régions du verre riches en bore. Les entités  $\text{MoO}_4^{2-}$  pourraient alors s'incorporer dans ces régions riches en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  et formeraient ainsi une structure vitreuse  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  stable [138].

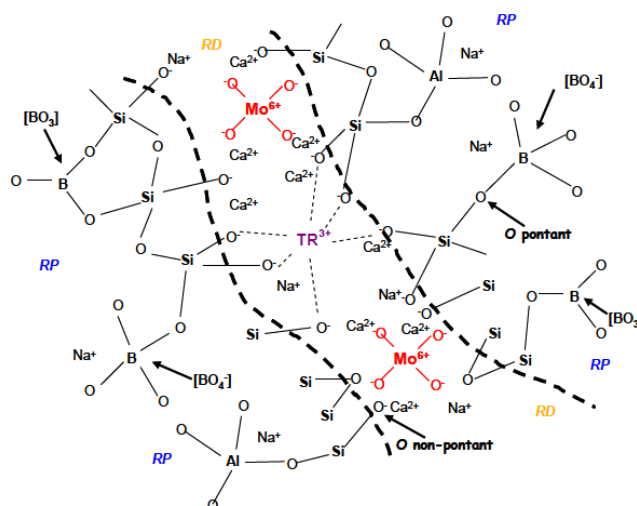


Figure 30 : Proposition de schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté contenant du molybdène et du néodyme, d'après l'étude de Chouard [18] et les résultats reportés dans la littérature [45,115,131,133,151–155] et selon le modèle du réseau aléatoire modifié de verres silicatés. RD : Région Dépolymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène non-pontants), RP : Région Polymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène pontants). Les lignes en pointillés séparent les régions polymérisées des régions dépolymérisées.

### 3.3.4.2.3. Effet de l'ajout de vanadium

Les travaux de McKeown et al. [123] réalisés sur des verres borosilicatés (avec des teneurs en MoO<sub>3</sub> allant jusqu'à environ 2 %mass) semblent mettre en évidence que le vanadium (ajouté sous forme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) augmente la solubilité des molybdates. En se basant sur des analyses Raman, ils font l'hypothèse que les tétraèdres de vanadate VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (le vanadium étant majoritairement sous la forme V<sup>5+</sup>) présents dans leurs verres rentrent en compétition avec les alcalins pour s'associer aux tétraèdres molybdates et former des connections MoO<sub>4</sub> – (Na<sup>+</sup>) – VO<sub>4</sub>. Les ensembles ainsi formés à partir des tétraèdres VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> conduiraient à stabiliser ces derniers et limiteraient ainsi la cristallisation de molybdates alcalins.

### 3.3.4.2.4. Incorporation du molybdène dans les verres d'aluminosilicates de magnésium

Les études récentes de Tan et al. [114] ont montré que des quantités importantes de MoO<sub>3</sub> pouvaient être incorporées dans des matrices vitreuses aluminosilicatées alcalino-terreuses, en particulier dans le cas des verres du système SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO [156]. La Figure 31 compare les résultats obtenus en termes de solubilité de MoO<sub>3</sub> pour des verres borosilicatés et aluminosilicatés. Le maximum de solubilité du MoO<sub>3</sub> pour les verres borosilicatés est 2,91 %mol (dans un système SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O – CaO) tandis qu'il vaut 5,34 %mol pour les verres aluminosilicatés (système SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO). Au-dessus de cette limite dans le système SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO, il y a cristallisation de molybdates de magnésium MgMoO<sub>4</sub>. Les raisons de cette solubilité plus élevée de MoO<sub>3</sub> dans ce type de système restent à élucider. Cependant, les applications potentielles dans le domaine des verres nucléaires restent limitées en raison de la haute température de fusion de ces verres aluminosilicatés (1450 °C) [156].

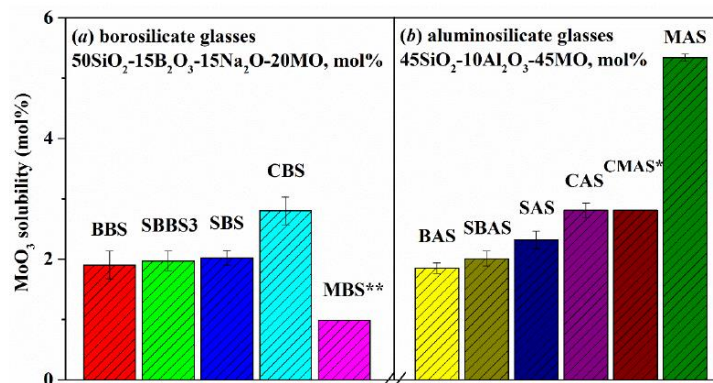


Figure 31 : Limite de solubilité de MoO<sub>3</sub> mesurée dans (a) le système 50 SiO<sub>2</sub> – 15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15 Na<sub>2</sub>O – 20 MO, noté MBS avec M = Ba (B), Sr + Ba (SB), Sr (S), Ca (C), Mg (M) (b) le système 45 SiO<sub>2</sub> – 45 MO – 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, noté MAS avec M = Ba (B), Sr + Ba (SB), Sr (S), Ca (C), Ca + Mg (CM), Mg (M). « \* » : la solubilité exacte de MoO<sub>3</sub> dans le système CMAS n'a pas été obtenue mais doit être similaire à celle déterminée dans les verres CAS. « \*\* » : le verre MBS + 1%mol de MoO<sub>3</sub> est déjà cristallisé, donc la solubilité de MoO<sub>3</sub> dans le système MBS est inférieure à 0,99 %mol [114].

#### 3.3.4.2.5. Jouer sur le processus de fusion : la mitigation

L'augmentation de la limite d'incorporation des entités molybdates dans les verres peut également être obtenue en optimisant l'incorporation du molybdène à haute température lors du processus de vitrification. La stratégie est ici d'ajouter une partie des matières premières qui entrent dans la composition de la fritte de verre (6,9 % mass des oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans le cas de Pegg et al. [157]) directement dans le flux de déchet. L'incorporation de certains éléments dans le flux de déchets ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans le cas de Pegg et al. [157]) les rendrait disponibles plus tôt dans le processus de fusion et ils pourraient ainsi mieux se combiner et se lier avec les composants qui formeraient autrement des phases cristallisées telles que des molybdates de baryum, césium, sodium et calcium [157].

**Dans les verres silicatés, le molybdène est un élément qui ne peut s'incorporer qu'à de très faibles teneurs. Au-delà de sa limite de solubilité (1 à 3 %mol de  $\text{MoO}_3$ ), il peut causer une séparation de phase liquide-liquide puis la cristallisation de phases molybdates dont certaines (molybdates alcalins) peuvent incorporer une partie du césium radioactif. Ceci peut s'expliquer par le fait que le molybdène s'incorpore dans le verre sous forme d'oxoanions  $\text{MoO}_4^{2-}$  isolés du réseau silicaté et donc mobiles au sein du liquide en fusion. Les phases cristallines susceptibles de se former dans les systèmes sodocalciques sont  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ou  $\text{CaMoO}_4$ . La nature des phases cristallines molybdates formées dépend fortement de la composition chimique du verre. Par exemple, augmenter la teneur en bore ou en calcium permet d'orienter la cristallisation vers la phase molybdate alcalino-terreuse au détriment de la phase alcaline. Par ailleurs, l'ajout de terres rares ou d'oxyde de vanadium semble améliorer la solubilité de  $\text{MoO}_3$  dans les verres(alumino)borosilicatés.**

### 3.4. Incorporation conjointe de P et Mo dans les verres

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'incorporation conjointe de P et Mo dans les verres. Ces deux espèces peuvent être simultanément présentes en quantités significatives dans les déchets de démantèlement (Figure 1). Dans un premier temps, nous évoquerons le système sans silice  $\text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 (+\text{M}_2\text{O})$  puis nous détaillerons les systèmes silicatés contenant  $\text{MoO}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Il est possible d'incorporer de très fortes teneurs en  $\text{MoO}_3$  dans les verres de phosphates (jusqu'à 83 %mol dans le binaire  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ ) [158]. D'après la littérature concernant la structure des verres du système binaire  $\text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ , le réseau vitreux serait formé d'octaèdres

MoO<sub>6</sub> et de tétraèdres PO<sub>4</sub> reliés par les sommets [158–160]. En outre, les ions molybdène Mo<sup>6+</sup> seraient en grande partie (voire en totalité) présents sous forme d'entités octaédriques (MoO<sub>6</sub>) également dans les verres de phosphate (systèmes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Na<sub>2</sub>O – MoO<sub>3</sub> [161] ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O – Cs<sub>2</sub>O – MoO<sub>3</sub> [162]) ou les phosphosilicates où P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est l'oxyde formateur majoritaire (système P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – SiO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>O – CaO – MgO – MoO<sub>3</sub> [163]). L'ajout d'alcalins à ce système dépolymérise le réseau en créant des atomes d'oxygène non-pontants [159–161]. Jusqu'à 40 % mol d'oxydes alcalins, on n'observe pas d'entité isolée MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [159,160]. Selon Selvaraj et al., ces espèces isolées seraient formées au-dessus de 50 % mol d'oxyde alcalin (K<sub>2</sub>O dans leur étude) [160].

L'étude de l'incorporation simultanée de P et Mo a également été réalisée dans des systèmes silicatés, notamment dans des études sur les verres nucléaires. Certaines de ces études font intervenir des systèmes silicatés [90] (60,3 SiO<sub>2</sub> – 18,5 Na<sub>2</sub>O – 14,1 CaO – **5,5** MoO<sub>3</sub> – **1,7** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou borosilicatés [164] (verre type UMo : 45,1 SiO<sub>2</sub> – 10,7 Na<sub>2</sub>O – 14,0 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – **2,0** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – **6,3** MoO<sub>3</sub> – 5,2 ZnO – 4,3 ZrO<sub>2</sub> – 7,6 CaO) (% mol), ayant des teneurs proches en oxyde de phosphore et de molybdène. Dans d'autres études, la teneur en oxyde de phosphore varie. Par exemple, Pinet et al. [88] étudient des compositions 50,4 SiO<sub>2</sub> – 14,7 Na<sub>2</sub>O – 16,3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – **9,6** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – **5,3** MoO<sub>3</sub> et 52,6 SiO<sub>2</sub> – 13,9 Na<sub>2</sub>O – 19,1 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – **3,7** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – **5,0** MoO<sub>3</sub> (% mol). Dans ces différents travaux, on n'observe pas de cristallisation de phases renfermant à la fois P et Mo, mais **des phases cristallines séparées à base de phosphore ou de molybdène coexistant dans les mêmes domaines de microstructure**. Cela met en évidence une similitude de comportement entre les deux espèces (sous forme d'entités tétraédriques phosphates et molybdates non connectées au réseau vitreux). Celles-ci ont en effet tendance à se rassembler dans des zones riches en modificateurs de réseau.

D'après la littérature, il peut exister une solution solide Na<sub>3-x</sub>P<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>4</sub> dans le système Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (Figure 32) [96]. Des atomes de molybdène se substituent aux atomes de phosphore avec pour conséquence la formation de lacunes de Na<sup>+</sup> pour compenser l'excès de charge positive. Cela conduit à stabiliser à basse température la phase allotropique cubique  $\gamma$  (haute température) du phosphate alcalin.

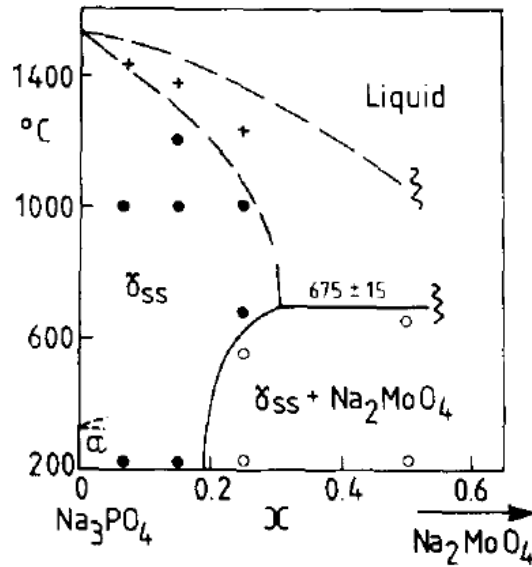


Figure 32: Diagramme de phase partiel du système  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ . • une seule phase, o deux phases, + températures de fusion [96].

Par ailleurs, quelques auteurs ont récemment mis en évidence que l'ajout de phosphore à un système contenant du molybdène permettait de prévenir la cristallisation de phases molybdates. Ceci a été montré par DRX par Prakash et al. [165] pour la composition  $42 \text{ SiO}_2 - 33 \text{ B}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Na}_2\text{O} - 5 \text{ P}_2\text{O}_5 + x \text{ MoO}_3$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$  %mol) et par RMN, par Kroeker et al. [166] pour la composition :  $(56,5-x) \text{ SiO}_2 - 16,5 \text{ B}_2\text{O}_3 - 18 \text{ Na}_2\text{O} - 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Cs}_2\text{O} - 3 \text{ MoO}_3 + x \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $x = 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10$  %mol). Ainsi, pour Prakash et al. [165], l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  permettrait de solubiliser 4 %mol de  $\text{MoO}_3$  (composition  $42 \text{ SiO}_2 - 33 \text{ B}_2\text{O}_3 - 20 \text{ Na}_2\text{O} - 5 \text{ P}_2\text{O}_5 - 4 \text{ MoO}_3$ ), alors que moins de 2 %mol de  $\text{MoO}_3$  serait solubilisé dans un verre borosilicaté sans  $\text{P}_2\text{O}_5$  (composition  $49,0 \text{ SiO}_2 - 29,4 \text{ B}_2\text{O}_3 - 19,6 \text{ Na}_2\text{O} - 2 \text{ MoO}_3$ ) (Figure 33).

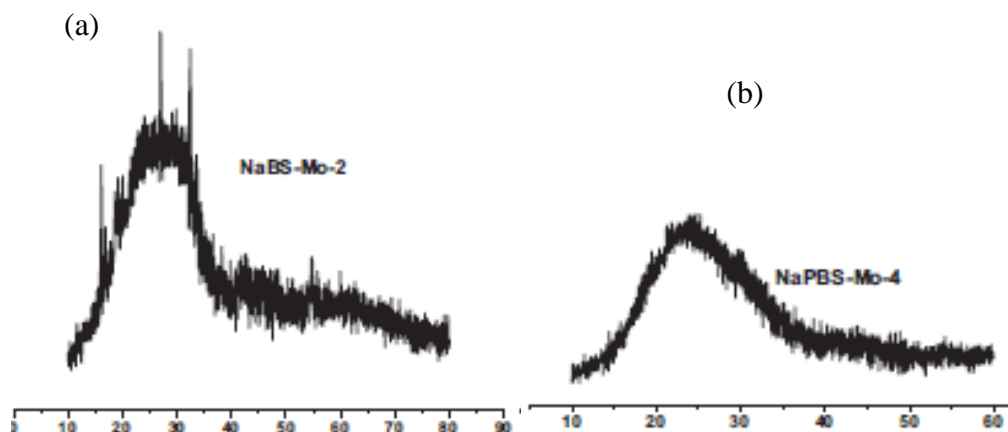


Figure 33 : Diagramme de diffraction des rayons X (a) de l'échantillon cristallisé NaBS-Mo2 ( $49 \text{ SiO}_2 - 29,4 \text{ B}_2\text{O}_3 - 19,6 \text{ Na}_2\text{O} - 2 \text{ MoO}_3$  %mol). Les pics correspondent à la phase cristallisée  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , (b) du verre NaPBS-Mo-4 ( $40,4 \text{ SiO}_2 - 31,6 \text{ B}_2\text{O}_3 - 19,2 \text{ Na}_2\text{O} - 4,8 \text{ P}_2\text{O}_5 - 4 \text{ MoO}_3$  %mol), le diagramme ne fait pas apparaître de phase cristallisée [165].

De la même façon, Kroeker et al. [166] observent (par RMN  $^{23}\text{Na}$ ) que l'ajout de quelques pourcents molaires de  $\text{P}_2\text{O}_5$  permet de solubiliser de 3 à 4 %mol  $\text{MoO}_3$  dans leur verre. Dans ce dernier cas, l'augmentation de la taille des chaînes phosphatées (mises en évidence par RMN  $^{31}\text{P}$ ) avec l'ajout progressif de  $\text{P}_2\text{O}_5$  permettrait selon les auteurs d'accroître la solubilité du molybdène. Ces différents auteurs n'apportent toutefois pas d'informations directes sur l'évolution éventuelle de la coordinence du molybdène dans leurs verres suite à l'introduction de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 3.5. Le zirconium dans les verres silicatés

Dans les déchets nucléaires, le zirconium a des origines variées. En effet, il est présent dans les solutions de déchets (issues du retraitement de combustible usé de type  $\text{UO}_x$  ou bien dans celles provenant d'opérations de démantèlement telles que celle étudiée dans cette thèse) mais peut également être ajouté dans la fritte de verre comme c'est le cas pour l'élaboration du verre R7T7 (2,18 %mol au total dans le verre R7T7) [135]. Le zirconium est en effet un élément qui améliore la durabilité chimique des verres [167–169], propriété fondamentale pour le confinement des déchets de haute activité à vie longue. Cependant, sa solubilité dans les verres silicatés est limitée (12,3 %mol dans un verre silicaté sodocalcique [167]) et il peut conduire à la dévitrification de la matrice [170]. Il peut être également utilisé comme agent nucléant dans les vitrocéramiques industrielles (couplé éventuellement à  $\text{TiO}_2$  pour conduire à la formation de  $\text{ZrTiO}_4$ ) [171,172].

#### 3.5.1. Etat d'oxydation, coordinence et spéciation du zirconium

Dans les verres, le zirconium existe uniquement<sup>13</sup> sous la forme  $\text{Zr}^{4+}$  [123,173]. Il peut être en coordinence 6, 7 ou 8 [174–177]. Les coordinences 7 et 8 sont généralement minoritaires dans les verres et sont attribuées à un déficit en cation compensateur de charge pour incorporer les ions  $\text{Zr}^{4+}$  sous forme  $\text{ZrO}_6$  [177,178]. **Dans la plupart des verres d'oxydes, le zirconium est majoritairement en coordinence 6 et forme des octaèdres  $\text{ZrO}_6^{2-}$**  [85]–[87]. C'est ainsi le cas dans les verres borosilicatés [174,179,180] et aluminoborosilicatés [173,175,181–183]. La distance Zr – O dans ces octaèdres est 2,07-2,09 Å (verres silicatés) [174–176,184]. Ferlat et al. [181] ont mis en évidence, en combinant la dynamique moléculaire et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K du zirconium, que le zirconium se situe dans un site cationique symétrique, ce qui fait que les octaèdres formés sont réguliers (composition

---

<sup>13</sup> On peut cependant former des ions  $\text{Zr}^{3+}$  (détectables par RPE) à partir des ions  $\text{Zr}^{4+}$  présents dans les verres, par irradiation électronique externe visant à simuler les irradiations  $\beta$  dans les verres nucléaires [197].

41.7 SiO<sub>2</sub> – 5.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 28.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20.1 Na<sub>2</sub>O – 4.6 ZrO<sub>2</sub>). D'autres études suggèrent que ces octaèdres sont un peu distordus [185], en particulier pour des teneurs plus élevées en ZrO<sub>2</sub> (8 % mol pour les verres borosilicatés sodocalciques réalisés par Jollivet et al. [176], 10 % mol dans l'étude par dynamique moléculaire de verres SiO<sub>2</sub> – CaO – ZrO<sub>2</sub> menée par Montorsi et al. [186]). A la différence du molybdène qui est isolé du réseau silicaté sous forme d'entités molybdates MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, **les octaèdres ZrO<sub>6</sub> sont liés par les sommets au réseau vitreux par l'intermédiaire de liaisons fortes Zr – O – Si** [175,182,185]. Ces octaèdres sont chargés négativement (ZrO<sub>6</sub><sup>2-</sup>) et nécessitent donc une compensation de charge. Cette compensation de charge est faite par les alcalins ou alcalino-terreux présents [179,187]. La Figure 34 montre la distribution du zirconium dans un réseau silicaté sodocalcique (68 SiO<sub>2</sub> – 15 Na<sub>2</sub>O – 10 CaO – 7 ZrO<sub>2</sub>, % mol) obtenu par dynamique moléculaire. On y voit les octaèdres ZrO<sub>6</sub><sup>2-</sup> reliés par les sommets à des tétraèdres SiO<sub>4</sub> et compensés par Ca et Na.

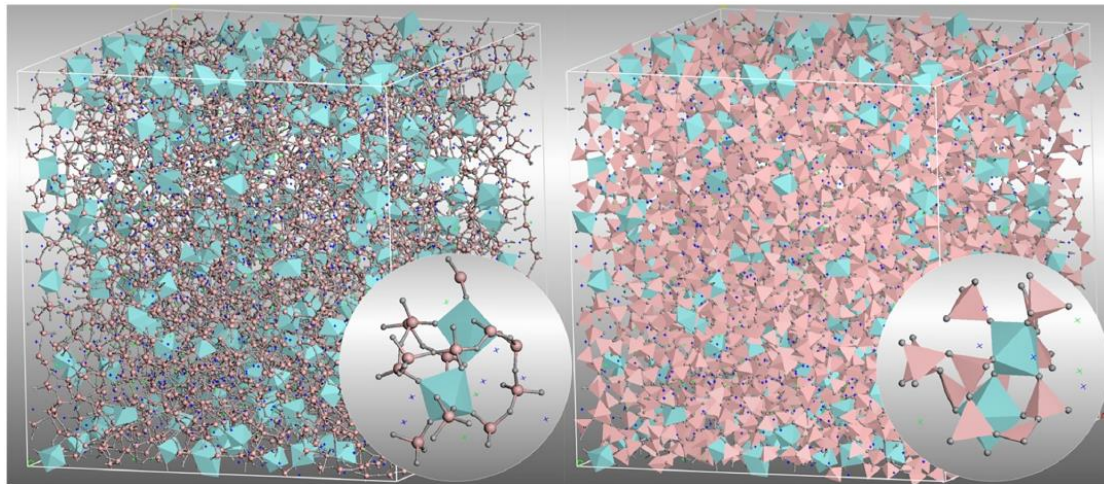


Figure 34 : Simulation par dynamique moléculaire du verre 68 SiO<sub>2</sub> – 15 Na<sub>2</sub>O – 10 CaO – 7 ZrO<sub>2</sub>. Gauche : distribution des octaèdres ZrO<sub>6</sub>. (Zr : octaèdres bleus, Si : larges boules roses, O : petites boules grises, Na : croix bleues, Ca : croix vertes). Droite : connectivité entre les octaèdres ZrO<sub>6</sub> et les tétraèdres SiO<sub>4</sub> (ZrO<sub>6</sub> : octaèdres bleus, SiO<sub>4</sub> : tétraèdres roses, O : petites boules grises, Na : croix bleues, Ca : croix vertes) [185].

La détermination des seconds voisins du zirconium n'a pas été résolue de façon univoque à partir des données EXAFS [175,184]. Les études récentes semblent montrer que, pour les verres borosilicatés, les seconds voisins du zirconium sont composés à la fois d'atomes de bore et de silicium [174,176,179]. Les données obtenues par EXAFS à haute résolution par Jollivet et al. suggèrent que l'environnement du zirconium est composé de 2 atomes de bore et de quatre atomes de silicium (Figure 35) [176]. Concernant les atomes de bore seconds voisins du zirconium, ces auteurs n'ont pas pu déterminer s'il s'agissait de BO<sub>3</sub> ou BO<sub>4</sub> tandis que Connelly et al. suggèrent que ce serait préférentiellement des BO<sub>3</sub> [174].

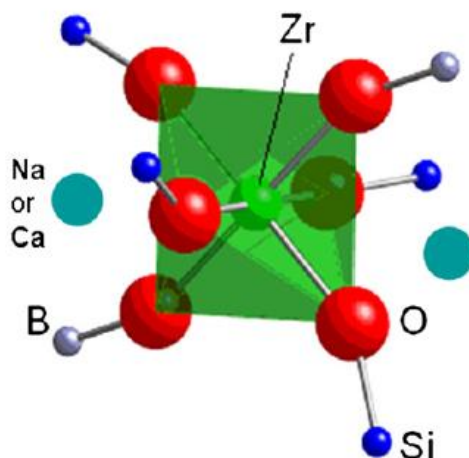


Figure 35 : Modélisation du site octaédrique occupé par le zirconium dans un verre borosilicaté obtenue à partir de résultats XANES au seuil K et L du zirconium et EXAFS au seul K du zirconium. L'environnement du zirconium est composé de 2 atomes de bore et de quatre atomes de silicium. Les atomes  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  compensent les charges de l'octaèdre  $\text{ZrO}_6^{2-}$  [176].

### 3.5.2. Conséquence de l'ajout de $\text{ZrO}_2$ sur la matrice vitreuse

Les résultats précédents concernant l'environnement des ions  $\text{Zr}^{4+}$  au sein du verre silicaté indiquent que l'ajout de  $\text{ZrO}_2$  à la composition des verres va avoir un effet significatif sur la structure du réseau vitreux. En effet, cela a pour conséquence d'**augmenter la polymérisation du réseau** [170] car une partie des ions qui étaient modificateurs de réseau dans une composition sans  $\text{ZrO}_2$  sont compensateurs de charge des octaèdres  $\text{ZrO}_6$  en présence de  $\text{ZrO}_2$ .

On peut faire le parallèle en termes de compensation de charge préférentielle entre l'aluminium (entités  $\text{AlO}_4^-$ ) et le zirconium (entités  $\text{ZrO}_6^{2-}$ ). Comme l'aluminium, il y a une compétition entre les entités  $\text{BO}_4$  et  $\text{ZrO}_6$  pour s'associer avec des compensateurs de charge, et le zirconium va être compensé préférentiellement [179,187]. Cela conduit à une **diminution de la proportion de  $\text{BO}_4$**  [183,187]. Par ailleurs, des études réalisées sur des verres aluminoborosilicatés ont montré que **l'aluminium et son environnement ne sont pas influencés par l'ajout de  $\text{ZrO}_2$  dans le verre**, les entités  $\text{AlO}_4$  restent totalement compensées par le sodium [173]. Cela suggère que l'aluminium est préférentiellement compensé comparé au zirconium et traduit que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus basique que  $\text{ZrO}_2$ .

### 3.5.3. Influence de $\text{ZrO}_2$ sur les propriétés physiques du verre

**L'ajout de  $\text{ZrO}_2$  a un verre silicaté ou aluminoborosilicaté augmente la température de transition vitreuse** [167,168,173,183]. Cette augmentation de  $T_g$  est une conséquence directe de l'augmentation de la polymérisation du réseau silicaté engendrée par l'ajout de  $\text{ZrO}_2$  et de la force importante de la liaison Si – O – Zr. La Figure 36 montre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la teneur en  $\text{ZrO}_2$  dans le cas d'un verre du système  $\text{SiO}_2$



–  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2$ . Signalons que la forte augmentation de la température de fusion du mélange vitrifiable avec l'ajout de zirconium (en raison du caractère très réfractaire de  $\text{ZrO}_2$ ,  $T_{\text{fusion}} = 2715 \text{ }^\circ\text{C}$ ) représente une limitation dans le domaine du nucléaire.

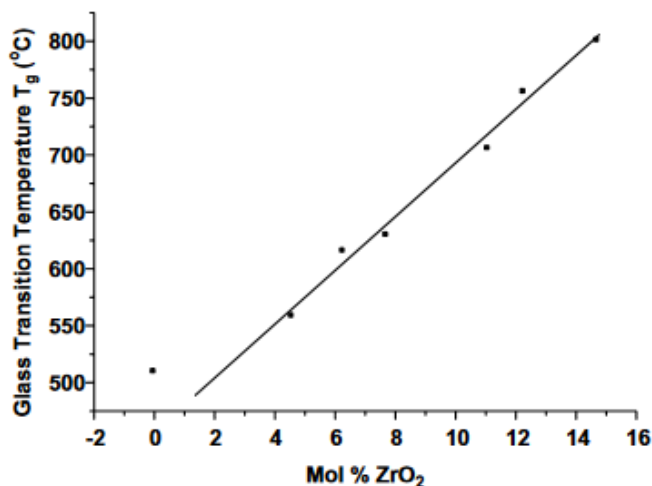


Figure 36 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du %mol de  $\text{ZrO}_2$  dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2$  [167].

Par ailleurs, l'ajout d'oxyde de zirconium augmente la viscosité dans les verres silicatés et borosilicatés du fait de l'augmentation du degré de réticulation du réseau vitreux et des liaisons  $\text{Si} - \text{O} - \text{Zr}$  fortes [168,180].

### 3.5.4. Phénomènes de cristallisation

Le zirconium est un élément pouvant conduire à des phénomènes de cristallisation dans les verres. En effet, en raison de sa solubilité limitée [118,147,188,189] c'est un élément qui peut causer l'apparition de cristaux riches en zirconium. La formation de phases à base de zirconium peut mener dans un second temps à la cristallisation de la matrice vitreuse. Le zirconium est ainsi un agent nucléant bien connu dans le domaine des vitrocéramiques [190]. Cette caractéristique d'agent nucléant ne sera cependant pas développée ici.

Ainsi, la présence d'oxyde de zirconium dans les verres peut conduire à la formation de phases cristallisées riches en  $\text{ZrO}_2$  [118,147,188,191]. Trois phases ont par exemple été recensées dans des verres borosilicatés ou aluminoborosilicatés :  $\text{ZrO}_2$  [147,188],  $\text{ZrSiO}_4$  [118,188] et  $\text{NaLiZrSi}_6\text{O}_{15}$  [189]. Les conditions de formation de ces phases dans le verre sont présentées ci-dessous.

$\text{ZrO}_2$  (baddeleyite) est une phase ayant une température de fusion très élevée, supérieure à  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$  comme on l'a vu plus haut [192]. Cette phase est peu soluble dans l'eau [193]. Dans cette phase, l'environnement du zirconium ( $\text{ZrO}_7$ ) est très différent de celui fréquemment rencontré dans les verres ( $\text{ZrO}_6$ ). Dans les verres silicatés, la baddeleyite apparaît pour des

teneurs en oxyde de zirconium variables. Dans le système  $47,2 \text{ SiO}_2 - 11,1 \text{ Na}_2\text{O} - 14,6 \text{ B}_2\text{O}_3 - 5,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6 \text{ P}_2\text{O}_5 - 5,4 \text{ MoO}_3 - 5,4 \text{ ZnO} - 8,0 \text{ CaO} - 2,0 \text{ ZrO}_2$ , cette phase n'est pas observée après trempe [194]. En revanche, Pinet et al. [188] observent la cristallisation de cette phase dans un verre complexe (17 composants) dont les teneurs en oxydes principaux sont  $46,8 \text{ SiO}_2 - 14,4 \text{ B}_2\text{O}_3 - 9,9 \text{ Na}_2\text{O} - 8,0 \text{ CaO}$  trempés et contenant environ 5% mol de  $\text{ZrO}_2$ . Les travaux de McKeown et al. [147] ont quant à eux mis en évidence la cristallisation de cette phase pour des teneurs en oxydes de zirconium supérieures à 9 % mol dans le système  $61,6 \text{ SiO}_2 - 17,7 \text{ B}_2\text{O}_3 - 9,4 \text{ Na}_2\text{O} - 4,7 \text{ Li}_2\text{O}$ .

$\text{ZrSiO}_4$  (zircon) : Comme pour la baddeleyite, comparé à l'environnement du zirconium dans le verre, le zirconium a ici un environnement différent. Dans le verre, les unités rencontrées sont  $\text{ZrO}_6$  alors qu'ici, ce sont des unités  $\text{ZrO}_8$ . De plus, les liaisons avec les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  se font ici par les arêtes et non pas par les sommets comme c'est le cas dans les verres. Les travaux mettant en évidence la cristallisation de cette phase dans des verres aluminoborosilicatés (refroidissements contrôlés ( $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) [118] ou trempe (refroidissement à l'air dans le creuset) [188]) concernent des concentrations en oxyde de zirconium de l'ordre de 4 – 5 % mol. Cette phase est extrêmement peu soluble dans l'eau.

$\text{NaLiZrSi}_6\text{O}_{15}$  (zektzerite) : le zirconium a la même coordinence ( $\text{ZrO}_6$ ) dans le verre et dans le cristal. Cette phase cristalline a été observée pour des teneurs en  $\text{ZrO}_2$  de 1,25 % mol dans le cas de traitements thermiques de verres borosilicatés (70 h à  $690 \text{ }^\circ\text{C}$  puis 1 h à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  avec des rampes de montée et descente de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à atmosphère ambiante) [189].

**Le zirconium est un élément qui s'incorpore majoritairement dans les verres silicatés sous forme d'octaèdres  $\text{ZrO}_6$  liés au réseau silicaté. Cet octaèdre nécessite une compensation de charge par les alcalins ou alcalino-terreux du réseau, ce qui a pour conséquence de polymériser le réseau silicaté et de conduire à transformer une partie des unités  $\text{BO}_4$  en unités  $\text{BO}_3$ . L'ajout de  $\text{ZrO}_2$  dans un verre améliore sa durabilité chimique mais augmente la température de fusion du mélange vitrifiable et peut conduire à la cristallisation de phases, notamment  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{ZrSiO}_4$ .**

#### 4. Conclusion du Chapitre 1

Lors du démantèlement des installations nucléaires de retraitement du combustible usé, des déchets de moyenne ou haute activité doivent être conditionnés. Ces déchets ont des compositions différentes de celles des déchets conventionnels vitrifiés dans les ateliers R7 et T7 de l'usine de La Hague (solutions de produits de fission + actinides mineurs) car **ils résultent dans le cas de notre travail de thèse de l'encrassement d'anciennes installations.** Dans le

cas de l'usine en démantèlement UP1 de Marcoule (un des cas d'étude du projet DEM'N'MELT), **ces déchets sont de composition très variable et ils sont riches en éléments à force de champ élevée P, Mo et Zr**. Ils contiennent également du Cs, principal élément radioactif du déchet considéré ici. Dans ce chapitre nous avons présenté un état des connaissances concernant ces trois éléments, en termes d'incorporation dans les verres et de cristallisation. Les principales informations présentées dans ce chapitre sur Mo, Zr et P sont résumées ci-après.

Dans le réseau vitreux, **le molybdène s'incorpore dans les verres silicatés en formant des oxoanions  $\text{MoO}_4^{2-}$  totalement isolés du réseau et mobiles (expliquant la faible solubilité de  $\text{MoO}_3$  dans ces verres)**, situés dans les zones dépolymérisées riches en ions alcalins et alcalino-terreux. **Le phosphore forme dans les verres silicatés des unités phosphates qui, aux faibles teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou avec des teneurs importantes en alcalins, sont majoritairement isolées du réseau sous forme d'oxoanions orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$** . Pour des teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  plus élevées ou une proportion de  $\text{Na}_2\text{O}$  plus faible, les unités phosphates peuvent se connecter au réseau (liaison P – O – B, P – O – Al voire P – O – Si). Le zirconium quant à lui forme le plus souvent très majoritairement des **octaèdres  $\text{ZrO}_6^{2-}$  liés au réseau silicaté par les sommets (liaisons Zr – O – Si)**. Dans tous les cas, les oxydes  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  vont réagir avec les oxydes alcalins du système afin de former les entités associées ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ZrO}_6^{2-}$ ) et compenser leur charge négative, et donc provoquer une diminution de la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants dans le réseau silicaté. Ainsi, ils entraînent une augmentation de la **polymérisation du réseau silicaté**. Enfin, ces trois oxydes peuvent provoquer des cristallisations dans le verre, généralement précédées pour  $\text{MoO}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  de phénomènes de séparation de phase. Les teneurs en oxydes à partir desquelles ces cristallisations apparaissent sont plus faibles pour  $\text{MoO}_3$  (molybdates à partir de 1 % mol), puis pour  $\text{P}_2\text{O}_5$  (phases phosphatées au-dessus de 3 % mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et enfin pour  $\text{ZrO}_2$  (~ 10 % mol). L'étude de l'ajout simultané de P et Mo dans les verres de silicates a mis en évidence que ces deux éléments ont tendance à se rassembler dans les mêmes zones dépolymérisées du réseau silicaté. Il semble, par ailleurs, que la présence de phosphore améliorerait la solubilité du molybdène dans certains systèmes borosilicatés en repoussant la cristallisation de molybdates à de plus fortes teneurs en  $\text{MoO}_3$ .

## **5. Références bibliographiques du Chapitre 1**

- [1] M. Lecomte, B. Bonin, L'assainissement - démantèlement des installations nucléaires, E-den, une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, (2018) 7–11.
- [2] M. Lecomte, B. Bonin, L'assainissement - démantèlement des installations nucléaires, E-den, une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, (2018) 145.
- [3] ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire), Rapport sur l'état de la sûreté nucléaire et de la radioprotection en France en 2017, 2017.
- [4] ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire), La politique de l'ASN en matière de démantèlement et de déclassement des installations nucléaires de base en France, 2009.
- [5] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), Découvrir & Comprendre - L'espace de culture scientifique du CEA, l'essentiel sur le démantèlement nucléaire, (2015). <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-demantelement-nucleaire.aspx>.
- [6] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), Le démantèlement des installations nucléaires du centre CEA de Grenoble - Dossier de presse 2013, 2013.
- [7] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), Le démantèlement nucléaire au CEA, (2015). <http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/demantelement-nucleaire-CEA.aspx>.
- [8] Décret n° 2007-1557 du 2 novembre 2007 modifié relatif aux installations nucléaires de base et au contrôle au titre de la sûreté nucléaire du transport de substances radioactives, 2007.
- [9] Arrêté du 7 février 2012 modifié fixant les règles générales relatives aux installations nucléaires de base, (2012).
- [10] SFEN (Société Française d'Energie Nucléaire), Le démantèlement, (2015). <https://www.sfen.org/energie-nucleaire/ca-marche/demantelement>.
- [11] B. Cahen, La gestion des déchets issus du démantèlement des installations nucléaires, une activité en croissance qui reste à optimiser, Annales des Mines - Réalités industrielles, (2012) 98–112.
- [12] Andra, Dossier 03 - Démantèlement et assainissement des installations nucléaires, 2018.
- [13] ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire), Classification des déchets radioactifs, (2016). <https://www.asn.fr/Informer/Dossiers-pedagogiques/La-gestion-des-dechets-radioactifs/Classification-des-dechets-radioactifs>.
- [14] CEA, Orano, ECM Technologies, DEM'N'MELT Vitrification IN CAN pour le conditionnement de déchets HA/MA-VL issus d'opérations de démantèlement, (2015). [https://www.andra.fr/sites/default/files/2019-09/Fiche\\_projet\\_Dem%27N%27Melt\\_VF-FR.pdf](https://www.andra.fr/sites/default/files/2019-09/Fiche_projet_Dem%27N%27Melt_VF-FR.pdf).
- [15] M. Lecomte, B. Bonin, Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé: La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets, E-den, une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, CEA, (2008).

- [16] C. Bataille, RAPPORT N° 179 - L'évaluation de la recherche sur la gestion des déchets nucléaires à haute activité - Tome II: les déchets militaires, Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, (1997).
- [17] C. Girold, S. Francois, L. Petit, S. Catherin, T. Prevost, E. Fourcy, A. Viand, French innovative processes in the field of thermal treatment for decommissioning and legacy waste, in: Waste Manag., Phenix, United States, 2018. <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02339255/>.
- [18] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. [https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/644194/filename/ThA\\_se\\_CHOUARD\\_Pastel.pdf](https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/644194/filename/ThA_se_CHOUARD_Pastel.pdf).
- [19] Andra, Catalogue descriptif des familles de déchets radioactifs - Inventaire national des déchets radioactifs et des matières valorisables, 2006.
- [20] P. Gruber, O. Pinet, H. Rabiller, R. Boen, N. Bousquet, J.-L. Dussossoy, J. Lacombe, Procédé de confinement de déchets par vitrification en pots métalliques, Fascicule de brevet européen, (2017).
- [21] G.N. Greaves, Glass Science and technology, Academic Press, London, 1990.
- [22] M.E. Milberg, C.R. Peters, Cation distribution in thallium silicate glasses, Phys. Chem. Glas. 10 (1969) 46.
- [23] I. Yasui, H. Hasegawa, M. Imoaka, X-ray diffraction study of the structure of silicate glasses. Part 1. Alkali metasilicate glasses, Phys. Chem. Glas. 21 (1983) 65.
- [24] C. Huang, A.N. Cormack, The structure of sodium silicate glass, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8180–8186.
- [25] C. Huang, A.N. Cormack, Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses, J. Chem. Phys. 95 (1991) 3634–3642.
- [26] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841–3851.
- [27] B.E. Warren, Summary of Work on Atomic Arrangement in Glass, J. Am. Ceram. Soc. 24 (1941) 256–261.
- [28] M.H. Bartl, K. Gatterer, H.P. Fritzer, S. Arafa, Investigation of phase separation in Nd<sup>3+</sup> doped ternary sodium borosilicate glasses by optical spectroscopy, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 57 (2001) 1991–9.
- [29] L.H. Kieu, Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiations de la ténacité des verres nucléaires, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00660352/>.
- [30] Y.H. Yun, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, J. Non. Cryst. Solids. 27 (1978) 363–380.
- [31] Y.H. Yun, S.A. Feller, P.J. Bray, Correction and addendum to “Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>,” J. Non. Cryst. Solids. 33 (1979) 273–277.

- [32] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao,  $^{11}\text{B}$  NMR studies and structural modeling of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses of high soda content, *J. Non. Cryst. Solids.* 58 (1983) 1–16.
- [33] S.Z. Xiao, A discussion about the structural model of “Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,” *J. Non. Cryst. Solids.* 45 (1979) 29–38.
- [34] M.B. Volf, *Chemical approach to glass, glass science and technology*, Elsevier Science Limited, New York, 1984.
- [35] W. Du, K. Kuraoka, T. Akai, T. Yazawa, Study of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  effect on structural change and phase separation in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass by NMR, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4865–4871.
- [36] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, Nuclear magnetic resonance studies of alkaline earth phosphosilicate and aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 270 (2000) 48–59.
- [37] L. Du, J.F. Stebbins, Network connectivity in aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3508–3520.
- [38] Q.J. Zheng, R.E. Youngman, C.L. Hogue, J.C. Mauro, M. Potuzak, M.M. Smedskjaer, Y.Z. Yue, Structure of boroaluminosilicate glasses : Impact of  $[\text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{SiO}_2]$  ratio on the structural role of sodium, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 054203 1–12.
- [39] L. Du, J.F. Stebbins, Site connectivities in sodium aluminoborate glasses: multinuclear and multiple quantum NMR results, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 27 (2005) 37–49.
- [40] M.S. Shim, M.J. Kang, M.S. Kim, S.R. Koo, S.K. Oh, S.J. Chung, Studies on the Structure of  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2)$  Glasses Using  $^{11}\text{B}$  NMR Techniques, *J. Korean Phys. Soc.* 24 (1991) 426–430.
- [41] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses, *Phys. Chem. Glas.* 34 (1993) 52–57.
- [42] O. V. Mazurin, E. Porai-Koshits, *Phase Separation in Glass*, 1984.
- [43] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, Nuclear magnetic resonance studies of  $0.139 \text{ MO (or } \text{M}'_2\text{O)} \cdot 0.673 \text{ SiO}_2 \cdot (0.188 - x) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ B}_2\text{O}_3$  (M = Mg, Ca, Sr and Ba,  $\text{M}' = \text{Na}$  and K) glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 331 (2003) 128–136.
- [44] J. Wu, J.F. Stebbins, Effects of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 556–562.
- [45] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, P. Vermaut, NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with ratio, varying  $\text{CaO}$ -to- $\text{Na}_2\text{O}$ , *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 613–634.
- [46] N.P. Laverov, S. V. Yudintsev, B.T. Kochkin, V.I. Malkovsky, The Russian strategy of using crystalline rock as a repository for nuclear waste, *Elements.* 12 (2016) 253–256.
- [47] B.C. Sales, L.A. Boatner, Physical and chemical characteristics of lead - iron phosphate nuclear waste glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 79 (1986) 83–116.
- [48] M.I. Ojovan, W.E. Lee, Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 837–851.

- [49] G. Hazra, Leaching study of some lead-iron-phosphate simulated nuclear waste glasses with different modifiers under soxhlet condition. 30-47., *Int. J. Adv. Res. Eng. Appl. Sci.* 2 (2013) 30–47.
- [50] B.C. Sales, L.A. Boatner, Lead-iron phosphate glass. Chapter 3, in : *Radioactive waste forms for the future*, 1988.
- [51] I. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 5851–5887.
- [52] A.L. Chabauty, L. Campayo, F.O. Méar, L. Montagne, Niobium- and bismuth-silver phosphate glasses for the conditioning of radioactive iodine, 2019.
- [53] A.-L. Chabauty, Conditionnement de l'iode radioactif dans des verres de phosphate d'argent, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2018. <https://www.theses.fr/2018LIL1R034>.
- [54] T. Lemesle, Etude de matrices vitreuses aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2013. <http://www.theses.fr/2013LIL10065>.
- [55] A. Bohre, K. Avasthi, V.I. Pet'kov, Vitreous and crystalline phosphate high level waste matrices: Present status and future challenges, *J. Ind. Eng. Chem.* 50 (2017) 1–14.
- [56] J.J. Videau, G. Le Flem, Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux. 3rd cycle. (Université Bordeaux 1), (2009).
- [57] B. Mysen, P. Richet, *Silicate glasses and melts*, tome 10, Elsevier, 2005.
- [58] D. Li, M.E. Fleet, G.M. Bancroft, M. Kasrai, Local structure of Si and P in  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses: a XANES study, *J. Non-Crystalline Solid.* 188 (1995) 181–189.
- [59] S. Sakida, T. Nanba, Y. Miura, Structural change around Si atoms in  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  binary glasses before and after annealing by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy, *Chem. Lett.* 35 (2006) 1268–1269.
- [60] R. Youngman, C. Hogue, B. Aitken, Crystallization of silicon pyrophosphate from silicophosphate glasses as monitored by multi-nuclear NMR, *MRS Proc. Libr. Arch.* 984 (2006).
- [61] J.F. Ryerson, P.C. Hess, The role of  $\text{P}_2\text{O}_5$  in silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44 (1979) 611–624.
- [62] G. Baret, R. Madar, C. Bernard, Silica-based oxide systems I. Experimental and calculated phase equilibria in silicon, boron, phosphorus, germanium, and arsenic oxide mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2830–2835.
- [63] M.D. O'Donnell, S.J. Watts, R. V Law, R.G. Hill, Effect of  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in two series of soda lime phosphosilicate glasses on structure and properties – Part I: NMR, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 3554–3560.
- [64] R. Dupree, D. Holland, M.G. Mortuza, J.A. Collins, M.W.G. Lockyer, Magic angle spinning NMR of alkali phospho-alumino-silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 112

- (1989) 111–119.
- [65] C. Cousi, Séparation de phase et cristallisation induites par l'ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calcique, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2004.
- [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/36/093/36093036.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/093/36093036.pdf).
- [66] R. Dupree, D. Holland, M.G. Mortuza, M.W.G. Lockyer, An MAS NMR study of network - cation coordination in phosphosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 106 (1988) 403–407.
- [67] A. Tilocca, A.N. Cormack, Structural effects of phosphorus inclusion in bioactive silicate glasses structural effects of phosphorus inclusion in bioactive silicate glasses, *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 14256–14264.
- [68] B. Stevansson, R. Mathew, M. Edén, Assessing the phosphate distribution in bioactive phosphosilicate glasses by  $^{31}\text{P}$  solid-state NMR and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*. 118 (2014) 8863–8876.
- [69] A. Tilocca, Structural models of bioactive glasses from molecular dynamics simulations, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 465 (2009) 1003–1027.
- [70] R. Mathew, C. Turdean-Ionescu, B. Stevansson, I. Izquierdo-Barba, A. García, D. Arcos, M. Vallet-Regí, M. Edén, Direct probing of the phosphate-ion distribution in bioactive silicate glasses by solid-state NMR: Evidence for transitions between random/clustered scenarios, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1877–1885.
- [71] E. Leonova, I. Izquierdo-Barba, D. Arcos, A. López-Noriega, N. Hedin, M. Vallet-Regí, M. Edén, Multinuclear solid-state NMR studies of ordered mesoporous bioactive glasses, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 5552–5562.
- [72] F. Fayon, C. Duée, T. Poumeyrol, M. Allix, D. Massiot, Evidence of nanometric-sized phosphate clusters in bioactive glasses as revealed by solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 2283–2288.
- [73] C. Hermansen, X. Guo, R.E. Youngman, J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, Y. Yue, Structure-topology-property correlations of sodium phosphosilicate glasses, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 064510.
- [74] M.D. O'Donnell, S.J. Watts, R. V Law, R.G. Hill, Effect of  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in two series of soda lime phosphosilicate glasses on structure and properties—Part II: Physical properties., *J. Non. Cryst. Solids*. 354 (2008) 3561–3566.
- [75] C. Canevali, R. Scotti, A. Vedda, M. Mattoni, F. Morazzoni, Composition/structure relationships in monolithic borophosphosilicate glasses obtained by the sol-gel route, *Chem. Mater.* 16 (2004) 315–320.
- [76] X. Lu, L. Deng, C. Huntley, M. Ren, P.-H. Kuo, T. Thomas, J. Chen, J. Du, Mixed network former effect on structure, physical properties, and bioactivity of 45S5 bioactive glasses: An integrated experimental and molecular dynamics Simulation Study, *J. Phys. Chem. B*. 122 (2018) 2564–2577.
- [77] Y. Yu, M. Edén, Structure–composition relationships of bioactive borophosphosilicate



- glasses probed by multinuclear  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{31}\text{P}$  solid state NMR, RSC Adv. 6 (2016) 101288–101303.
- [78] H. Gan, P.C. Hess, R.J. Kirkpatrick, Phosphorus and boron speciation in  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58 (1994) 4633–4647.
- [79] F. Muñoz, L. Montagne, L. Delevoye, A. Durán, L. Pascual, S. Cristol, J.F. Paul, Phosphate speciation in sodium borosilicate glasses studied by nuclear magnetic resonance, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 2958–2968.
- [80] Y. Yu, B. Stevansson, M. Edén, Medium-range structural organization of phosphorus-bearing borosilicate glasses revealed by advanced solid-state NMR experiments and MD simulations: Consequences of B/Si substitutions, *J. Phys. Chem. B.* 121 (2017) 9737–9752.
- [81] N. Stone-Weiss, H. Bradtmüller, M. Fortino, M. Bertani, R.E. Youngman, A. Pedone, H. Eckert, A. Goel, Combined experimental and computational approach toward the structural design of borosilicate-based bioactive glasses (preprint), *J. Phys. Chem. C.* (2020).
- [82] M. Szumera, I. Waclawska, Z. Olejniczak, Influence of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the structure and crystallization of soil active glasses, *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 (2010) 879–886.
- [83] F. Muñoz, L. Montagne, Influence of phosphorus speciation on the phase separation of  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses, *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 49 (2008) 339–345.
- [84] T. Schaller, C. Rong, M.J. Toplis, H. Cho, TRAPDOR NMR investigations of phosphorus-bearing aluminosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 248 (1999) 19–27.
- [85] M.J. Toplis, T. Schaller, A  $^{31}\text{P}$  MAS NMR study of glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O-(1-x)Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2\text{-yP}_2\text{O}_5$ , *J. Non. Cryst. Solids.* 224 (1998) 57–68.
- [86] G.D. Cody, B. Mysen, G. Saghi-Szabo, J.A. Tossell, Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts : I . A multinuclear ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) MAS NMR and ab initio chemical shielding ( $^{31}\text{P}$ ) study of phosphorous speciation in silicate glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65 (2001) 2395–2411.
- [87] P. Glatz, Influence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur la structure et la nucléation de verres d'aluminosilicates d'alcalins., Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02865425v2>.
- [88] O. Pinet, J.L. Dussossoy, C. David, C. Fillet, Glass matrices for immobilizing nuclear waste containing molybdenum and phosphorus, *J. Nucl. Mater.* 377 (2008) 307–312.
- [89] Y. Benino, Y. Ohtsuki, S. Sakida, T. Nanba, Effect of additives on the distribution of phosphorus associated with phase separation of borosilicate glasses, *J. Ceram. Soc. Japan.* 120 (2012) 490–493.
- [90] S. Schuller, F. Bart, Phase separation and crystallization induced by the addition of Mo and P to a calcium-sodium silicate glass, in : *Glass Odyssey 6th ESG Conference, 2002*.
- [91] R.K. Osterheld, E.W. Bahr, Liquidus diagram for the sodium orthophosphate-sodium pyrophosphate system, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2539–2541.

- [92] A. Ghule, N. Baskaran, R. Murugan, H. Chang, Phase transformation studies of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  by thermo-Raman and conductivity measurements, *Solid State Ionics*. 161 (2003) 291–299.
- [93] R.J. Harrison, A. Putnis, W. Kockelmann, Phase transition behaviour and equilibrium phase relations in the fast-ion conductor system  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3252–3259.
- [94] J.T.S. Irvine, A.R. West, Solid electrolytes based on  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{:M}^{2+}$  (M = Mg, Zn, Ca, Sr), *Solid State Ionics*. 37 (1989) 73–78.
- [95] J.T.S. Irvine, A.R. West, Solid electrolytes based on  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  doped with S, Se, Mo, W, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1047–1054.
- [96] G.S. Shekhtman, E.I. Burmakin, N.B. Smirnov, N.O. Esina, Electroconduction of solid solutions  $\text{Na}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$  (M = Cd, Pb), *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 549–553.
- [97] J.T.S. Irvine, A.R. West, Solid electrolytes based on  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{:M}^{4+}$  (M = Zr, Hf, Ti, Sn, Ce, Th), *J. Solid State Chem.* 74 (1988) 385–392.
- [98] A.-W. Kolsi, Stabilisation des formes haute température des phosphates  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$  par des cations divalents, *Rev. Chim. Minérale*. 13 (1976) 416–421.
- [99] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 88<sup>TH</sup> Edition 2007-2008*, 2007.
- [100] Y. Iqbal, W.E. Lee, D. Holland, P.F. James, Crystal nucleation in  $\text{P}_2\text{O}_5$ -doped lithium disilicate glasses, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4399–4411.
- [101] X. Wang, X. Wang, R. Zhang, Y. Wang, H. Shu, Hydrothermal preparation and performance of  $\text{LiFePO}_4$  by using  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  recovered from spent cathode scraps as Li source, *Waste Manag.* 78 (2018) 208–216.
- [102] L. Jin, J. Wang, S. Rousselot, M. Dollé, P. Chartrand, Experimental and thermodynamic study of Li-O and  $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  systems, *Can. J. Chem. Eng.* 97 (2019) 2234–2241.
- [103] J. Berak, T. Znamierowska, Phase equilibria in the system  $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ . Part III. The partial system  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Na}_2\text{O}$ , *Rocz. Chem.* 46 (1972) 1921–1929.
- [104] K.N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, K. Park, *Phosphate phosphors for solid-state lighting*, Springer Science & Business Media., 2012.
- [105] M. Ben Amara, M. Vlasse, G.L.E. Flem, P. Hagenmuller, Structure of the Low - Temperature Variety of Calcium Sodium Orthophosphate, *Acta Crystallogr.* C39 (1983) 1483–1485.
- [106] M.M.A. Ramselaar, F.C.M. Driessens, W. Kalk, J.R. De Wijn, P.J. Van Mullem, Biodegradation of four calcium phosphate ceramics; in vivo rates and tissue interactions, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2 (1991) 63–70.
- [107] K.Y. Leung, C. Calvo, The structure of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  at 22 °C, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 2519–2526.
- [108] J. Berak, T. Znamierowska, Phase equilibria in the system  $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ . Part II. The partial system  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ., *Rocz. Chem.* 46 (1972) 1698–1708.
- [109] R.L. Watson, J.S. Metcalf, The System  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  solubility, temperature

- dependence, and composition of solid phases, *J. Chem. Eng. Data.* 6 (1961) 331–333.
- [110] J. Teillac, Nuclear wastes (in French), Presses Universitaires de France, 1988.
- [111] E. Nicoleau, S. Schuller, F. Angeli, T. Charpentier, P. Jollivet, A. Le, M. Fournier, A. Mesbah, F. Vasconcelos, Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 427 (2015) 120–133.
- [112] T. Ohkubo, R. Monden, Y. Iwadate, S. Kohara, K. Deguchi, Structural investigation of aluminoborosilicate glasses containing Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> crystallites by solid state NMR, *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 56 (2015) 139–144.
- [113] S. Kroeker, S. Schuller, J.E.C. Wren, B.J. Greer, A. Mesbah, <sup>133</sup>Cs and <sup>23</sup>Na MAS NMR spectroscopy of molybdate crystallization in model nuclear glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1557–1564.
- [114] S. Tan, The incorporation and solubility of sulphate, chloride and molybdate anions in borosilicate and aluminosilicate glasses, Thèse de doctorat, Université de Sheffield, 2015. <http://etheses.whiterose.ac.uk/9990/>.
- [115] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO<sub>3</sub> by MAS NMR and Raman spectroscopies, *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 94–101.
- [116] M. Magnin, S. Schuller, C. Mercier, J. Trébosc, D. Caurant, O. Majérus, F. Angéli, T. Charpentier, Modification of molybdenum structural environment in borosilicate glasses with increasing content of boron and calcium oxide by <sup>95</sup>Mo MAS NMR, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 4274–4282.
- [117] C. Cousi, F. Bart, J. Phalippou, Phase separation and crystallisation induced by adding molybdenum and phosphorus to a soda–lime–silica glass, *Glas. Technol.* 45 (2004) 65–67.
- [118] S. Schuller, O. Pinet, B. Penelon, Liquid-liquid phase separation process in borosilicate liquids enriched in molybdenum and phosphorus oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 447–454.
- [119] S. Kroeker, I. Farnan, T. Advocat, S. Schuller, <sup>95</sup>Mo NMR study of crystallization in model nuclear waste glasses, *Mater. Res. Soc.* 1124 (2009) 1124-Q03-06.
- [120] S. Kroeker, C.S. Higman, V.K. Michaelis, N.B. Svenda, S. Schuller, Precipitation of mixed-alkali molybdates during HLW vitrification, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 1265 (2010).
- [121] B.J. Greer, S. Kroeker, Characterisation of heterogeneous molybdate and chromate phase assemblages in model nuclear waste glasses by multinuclear magnetic resonance spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 7375–7383.
- [122] M. Le Grand, Les platinoïdes et le molybdène dans des verres d'intérêt nucléaire : étude structurale, Thèse de l'Université Paris VII, 1999.
- [123] D.A. Mckeown, H. Gan, I.L. Pegg, X-ray absorption and Raman spectroscopy studies of molybdenum environments in borosilicate waste glasses, *J. Nucl. Mater.* 488 (2017) 143–149.

- [124] Y. Kawamoto, K. Clemens, M. Tomozawa, Effects of MoO<sub>3</sub> on phase separation of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 292–296.
- [125] A. Horneber, B.C. A, W. Lutze, Investigation on the oxidation state and the behaviour of molybdenum in silicate glass, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 11 (1981).
- [126] R.J. Short, R.J. Hand, N.C. Hyatt, Molybdenum in nuclear waste glasses - incorporation and redox state, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 757 (2002).
- [127] G. Calas, M. Le Grand, L. Galois, D. Ghaleb, Structural role of molybdenum in nuclear glasses: An EXAFS study, *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 15–20.
- [128] R.J. Hand, R.J. Short, S. Morgan, N.C. Hyatt, G. Möbus, W.E. Lee, Molybdenum in glasses containing vitrified nuclear waste, *Glas. Technol.* 46 (2005) 121–124.
- [129] G.E. Brown, F. Farges, G. Calas, X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 32 (1995) 317–410.
- [130] B.F. Dunnett, N.R. Gribble, A.D. Riley, C.J. Steele, Initial investigation into the vitrification of high molybdenum solids in borosilicate glass, in: *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2009.
- [131] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, *Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes*, Nova Sciences, New York, 2009.
- [132] G.N. Greaves, S. Sen, *Advances in physics inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids*, *Adv. Phys.* 56 (2007) 1–166.
- [133] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 774–783.
- [134] S.R.J. Morgan, R.J. Hand, N.C. Hyatt, L.W. E., Interactions of simulated high level waste (HLW) calcine with alkali borosilicate glass., *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 807 (2003).
- [135] M. Magnin, *Etudes des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2010.
- [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/039/42039802.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/039/42039802.pdf).
- [136] O. Delattre, E. Régnier, S. Schuller, M. Allix, G. Matzen, Image analysis study of crystallization in two glass compositions of nuclear interest, *J. Non. Cryst. Solids.* 379 (2013) 112–122.
- [137] T. Taurines, B. Boizot, Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2723–2725.
- [138] A. Brehault, D. Patil, H. Kamat, R.E. Youngman, M. Lynn, J.C. Mauro, C. Corkhill, J.S. McCloy, A. Goel, Compositional dependence of solubility/retention of molybdenum oxides in aluminoborosilicate based model nuclear waste glass, *J. Phys. Chemistry B.* 122 (2018) 1714–1729.

- [139] P. Pascal, Complément au nouveau traité de chimie minérale, 5 (1979) 78–113.
- [140] K.B. Patel, B. Boizot, S.P. Facq, G.I. Lampronti, S. Peugeot, S. Schuller, I. Farnan,  $\beta$ -Irradiation effects on the formation and stability of  $\text{CaMoO}_4$  in a soda lime borosilicate glass ceramic for nuclear waste storage, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 1558–1573.
- [141] C. Mendoza, Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares: applications au comportement à long terme de matrices de confinement de déchets nucléaires, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00707843>.
- [142] X. Wang, G. Panczer, D. De Ligny, V. Motto-Ros, J. Yu, J.L. Dussossoy, S. Peugeot, I. Józwiak-Biala, N. Béreard, J. Jagielski, Irradiated rare-earth-doped powellite single crystal probed by confocal Raman mapping and transmission electron microscopy, *J. Raman Spectrosc.* 45 (2014) 383–391.
- [143] E. Nicoleau, Impact de la cristallisation sur la structure et la durabilité chimique des verres borosilicatés, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01808989/document>.
- [144] J.A. Peterson, J. V. Crum, B.J. Riley, R.M. Asmussen, J.J. Neeway, Synthesis and characterization of oxyapatite [ $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ] and mixed-alkaline-earth powellite [(Ca,Sr,Ba) $\text{MoO}_4$ ] for a glass-ceramic waste form, *J. Nucl. Mater.* 510 (2018) 623–634.
- [145] Y.G. Petrosyan, E. V. Tkachenko, V.M. Zhukovskij, Phase diagrams of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{MMoO}_4$  (M-Ca, Sr, Ba), *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 11 (1975) 1618–1621.
- [146] A.D. Fortes, Crystal structures of spinel-type  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  revisited using neutron powder diffraction, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 71 (2015) 592–596.
- [147] D.A. Mckeown, I.S. Muller, A.C. Buechele, I.L. Pegg, C.A. Kendziora, Structural characterization of high-zirconia borosilicate glasses using Raman spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids.* 262 (2000) 126–134.
- [148] J.E.C. Wren, B.J. Greer, V.K. Michaelis, C.S. Higman, S. Kroeker, Multinuclear magnetic resonance investigation of crystalline alkali molybdates, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 9853–9861.
- [149] A. Horneber, B. Camara, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, 1982.
- [150] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddourhadjean, J. Pereira-Ramos, Effect of neodymium oxide on the solubility of  $\text{MoO}_3$  in an aluminoborosilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2752–2762.
- [151] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003519>.
- [152] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2004. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001075/document>.

- [153] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J.-L. Dussossoy, T. Charpentier, M. Lenoir, Distribution des ions alcalins et alcalino-terreux au sein d'un verre d'aluminoborosilicate de terre rare, *Verre*. 14 (2008) 47–56.
- [154] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J.L. Dussossoy, Effect of compositional variations on charge compensation of  $\text{AlO}_4$  and  $\text{BO}_4$  entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1895–1898.
- [155] A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, A. Webb, Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 354 (2008) 98–104.
- [156] S. Tan, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, R.J. Hand,  $\text{MoO}_3$  incorporation in magnesium aluminosilicate glasses, *J. Nucl. Mater.* 458 (2015) 335–342.
- [157] I.L. Pegg, H. Gan, K.S. Matlack, Y. Endo, T. Fukui, A. Ohashi, I. Joseph, B.W. Bowan, Mitigation of yellow phase formation at the Rokkasho HLW vitrification facility-10107, in: *WM-2010 Conf.*, Phoenix, 2010.
- [158] B. Bridge, N.D. Patel, The elastic constants and structure of the vitreous system Mo-P-O, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1187–1205.
- [159] S. Muthupari, K.J. Rao, Thermal and infrared spectroscopic studies of binary  $\text{MO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  and ternary  $\text{Na}_2\text{O-MO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  or  $\text{W}$ ) glasses, *J. Phys. Chem. Solids*. 57 (1996) 553–561.
- [160] U. Selvaraj, K.J. Rao, Characterization studies of molybdophosphate glasses and a model of structural defects, *J. Non. Cryst. Solids*. 72 (1985) 315–334.
- [161] S.H. Santagneli, C.C. De Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Structural studies of  $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$  glasses by solid-state nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 10109–10117.
- [162] S. V. Stefanovsky, A.A. Shiryaev, M.B. Remizov, E.A. Belanova, P.A. Kozlov, B.F. Myasoedov, Valence and local environment of molybdenum in aluminophosphate glasses for immobilization of high level waste from uranium-graphite reactor spent nuclear fuel reprocessing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1744 (2015) 73–78.
- [163] M. Szumera, Molybdenum modified phosphate glasses studied by  $^{31}\text{P}$  MAS NMR and Raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 111–115.
- [164] O. Pinet, A. Grandjean, P. Frugier, H. Rabiller, S. Poissonnet, Leaching behavior of a polyphase glass-ceramic containment matrix, *J. Non. Cryst. Solids*. 352 (2006) 3095–3102.
- [165] A.D. Prakash, M. Singh, R.K. Mishra, T.P. Valsala, A.K. Tyagi, A. Sarkar, C.P. Kaushik, Studies on modified borosilicate glass for enhancement of solubility of molybdenum, *J. Non. Cryst. Solids*. 510 (2019) 172–178.
- [166] S. Kroeker, The effect of phosphorus on molybdenum solubility in boroaluminosilicate glasses, 15<sup>TH</sup> International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14<sup>TH</sup> European Society of Glass Conference, (2018).

- [167] J.G. Fisher, P.F. James, J.M. Parker, Soda lime zirconia silicate glasses as prospective hosts for zirconia-containing radioactive wastes, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 623–631.
- [168] R. Karell, J. Kraxner, Properties of selected zirconia containing silicate glasses, *Ceram. – Silikáty.* 51 (2007) 125–130.
- [169] G. Nkurunziza, A. Debaiky, P. Cousin, B. Benmokrane, Durability of GFRP bars: A critical review of the literature, *Prog. Struct. Eng. Mater.* 7 (2005) 194–209.
- [170] A.J. Connelly, K.P. Travis, R.J. Hand, N.C. Hyatt, E. Maddrell, Composition–structure relationships in simplified nuclear waste glasses: 2. The effect of ZrO<sub>2</sub> additions, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 137–144.
- [171] M. Chavoutier, D. Caurant, O. Majérus, R. Boulesteix, P. Loiseau, C. Jousseume, E. Brunet, E. Lecomte, Effect of TiO<sub>2</sub> content on the crystallization and the color of (ZrO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub>)-doped Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 384 (2014) 15–24.
- [172] L. Cormier, O. Dargaud, G. Calas, C. Jousseume, S. Papin, N. Trcera, A. Cognigni, Zr environment and nucleation role in aluminosilicate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 152 (2015) 41–47.
- [173] D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, P. Loiseau, T. Charpentier, P. Vermaut, J.-L. Dussossoy, Structural and crystallization study of a simplified aluminoborosilicate nuclear glass containing rare-earths: effect of ZrO<sub>2</sub> concentration, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 1265 (2010).
- [174] A.J. Connelly, N.C. Hyatt, K.P. Travis, R.J. Hand, E.R. Maddrell, R.J. Short, The structural role of Zr within alkali borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 1647–1656.
- [175] L. Galois, M. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, Evidence for 6-coordinated zirconium in inactive nuclear waste glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2219–2224.
- [176] P. Jollivet, G. Calas, L. Galois, F. Angeli, B. Bergeron, S. Gin, M.P. Ruffoni, N. Trcera, An enhanced resolution of the structural environment of zirconium in borosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 381 (2013) 40–47.
- [177] G. Calas, O. Dargaud, L. Galois, L. Cormier, N. Menguy, G. Ferlat, M. Newville, Structural role of Zr in silicate glasses and melts, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74 (2010) A136.
- [178] O. Dargaud, G. Calas, L. Cormier, L. Galois, C. Jousseume, G. Querel, M. Newville, In situ study of nucleation of zirconia in an MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 342–344.
- [179] F. Angeli, T. Charpentier, M. Gaillard, P. Jollivet, Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses : Towards a quantitative approach by <sup>17</sup>O MQMAS NMR, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 3713–3722.
- [180] X. Lu, L. Deng, S. Kerisit, J. Du, Structural role of ZrO<sub>2</sub> and its impact on properties of boroaluminosilicate nuclear waste glasses, *Npj Mater. Degrad.* 2 (2018) 19.
- [181] G. Ferlat, L. Cormier, M.H. Thibault, L. Galois, G. Calas, Evidence for symmetric

- cationic sites in zirconium-bearing oxide glasses, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 214207.
- [182] E. Pèlegri, G. Calas, P. Ildefonse, P. Jollivet, L. Galoisy, Structural evolution of glass surface during alteration: Application to nuclear waste glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 2497–2508.
- [183] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, T. Charpentier, J.L. Dussossoy, ZrO<sub>2</sub> addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: Impact on the network structure, *J. Alloys Compd.* 714 (2017) 47–62.
- [184] F. Farges, C.W. Ponader, G.E. Brown Jr, Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: I . Zirconium at trace levels, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55 (1991) 1563–1574.
- [185] X. Lu, L. Deng, J. Du, Effect of ZrO<sub>2</sub> on the structure and properties of soda-lime silicate glasses from molecular dynamics simulations, *J. Non. Cryst. Solids.* 491 (2018) 141–150.
- [186] M. Montorsi, C. Leonelli, M.C. Menziani, J. Du, A.N. Cormack, Molecular dynamics study of zirconia containing glasses, *Phys. Chem. Glas.* 43 (2002) 137–142.
- [187] F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, C. Cailleteau, Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2693–2704.
- [188] O. Pinet, R. Boën, Glass ceramics containment matrix for insoluble residues coming from spent fuel reprocessing, *J. Nucl. Mater.* 447 (2014) 183–188.
- [189] P.B. Rose, D.I. Woodward, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, W.E. Lee, Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full- scale vitrification line, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2989–3001.
- [190] W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger, Control of nucleation in glass ceramics, *Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* 361 (2003) 575–589.
- [191] P.B. Rose, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, W.E. Lee, Crystallisation within simulated high level waste borosilicate glass, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 824 (2004).
- [192] Sigma Aldrich, Fiche de donnée sécurité ZrO<sub>2</sub>, (n.d.).
- [193] L. Qiu, D.A. Guzonas, D.G. Webb, Zirconium dioxide solubility in high temperature aqueous solutions, *J. Solution Chem.* 38 (2009) 857–867.
- [194] O. Pinet, J.F. Hollebecque, F. Angeli, P. Gruber, Vitrification of molybdenum-rich high-level solutions by the cold crucible melter process - 11502, *WM2011 Conf. March.* 3 (2011).
- [195] L. Vendé, Comportement des déchets graphite en situation de stockage: relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00770671>.
- [196] Utilisation des verres bioactifs dans les " dispositifs médicaux implantables ", (2006). <http://www.idverre.net/veille/dostec/coll06-verre-bioactif/verre-bioactif.pdf>.
- [197] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, G. Calas, Dose rate and irradiation temperature effects



in  $\beta$ -irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids*. 283 (2001) 179–185.



## **Chapitre 2**

### **Synthèses et méthodes expérimentales**

<b>1. Stratégie .....</b>	<b>81</b>
1.1. Objectifs .....	81
1.2. Les différentes séries d'échantillons élaborés .....	82
1.2.1. <i>Compositions complexes</i> .....	82
1.2.2. <i>Compositions simplifiées</i> .....	86
<b>2. Synthèse des échantillons .....</b>	<b>90</b>
2.1. Les échantillons vitreux .....	90
2.2. Céramiques $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ .....	92
<b>3. Techniques d'analyses employées.....</b>	<b>93</b>
3.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	93
3.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	93
3.3. Microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayon X à dispersion (EDX) 95	
3.4. Microscope électronique à transmission (MET) .....	97
3.5. Microsonde électronique .....	97
3.6. Raman.....	98
3.7. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	98
3.7.1. <i>Eléments de théorie [4]</i> .....	98
3.7.2. <i>Caractéristiques expérimentales</i> .....	99
<b>4. Références bibliographiques du Chapitre 2 .....</b>	<b>101</b>



## Chapitre 2

# Synthèses et méthodes expérimentales

## 1. Stratégie

### 1.1. Objectifs

L'objectif du projet DEM'N'MELT est de développer le procédé INCAN MELTER pour le démantèlement des installations nucléaires (Chapitre 1, § 2). L'aboutissement du projet est donc la mise en place d'un procédé industriel de vitrification de déchets radioactifs (Chapitre 1, § 2.2, Figures 3 et 4). Pour répondre à cette problématique, ce travail de thèse relatif à l'étude de la vitrification de déchets issus du démantèlement de l'usine UP1 de Marcoule (Chapitre 1, Figure 1) a été organisé suivant deux axes :

- Le premier axe, qui fera l'objet du Chapitre 3, constitue un travail préliminaire. Il s'agit de déterminer, pour **un système (fritte de verre + déchets)** dit **complexe**, très proche du système industriel (Chapitre 1, Figures 1 et 5), **les espèces présentes dans les déchets qui peuvent limiter son incorporation dans l'adjuvant de vitrification (fritte de verre)**. Sachant qu'une des principales caractéristiques du déchet de démantèlement envisagé ici est sa variabilité de composition mise en évidence par différents prélèvements (Chapitre 1, § 2.1.2), les échantillons obtenus par fusion de fritte + déchets suivant ce premier axe ont été réalisés en modifiant la teneur relative de certains oxydes présents dans le déchet. Ils ont été étudiés en termes de microstructure notamment par DRX et MEB afin de **déterminer l'impact de la variation des concentrations relatives des oxydes du déchet** au niveau de leur solubilité dans le verre obtenu après refroidissement contrôlé ou lors de la fusion dans la fonte (figée par trempe rapide à température ambiante). La viscosité relative des différents mélanges fritte + déchets sera évaluée qualitativement lors de la coulée de la fonte.
- Le deuxième axe, qui fera l'objet des Chapitres 4 et 5, consiste à **étudier l'incorporation, dans un système simplifié issu du système complexe du premier**

**axe, l'incorporation de certains oxydes déterminés comme possiblement limitants dans le Chapitre 3.** Premièrement, à partir d'une composition de verre de base simplifiée (choisie à partir des compositions étudiées dans le Chapitre 3), les oxydes limitants ( $P_2O_5$  et  $MoO_3$  comme le montrera le Chapitre 3) seront incorporés d'abord séparément à des teneurs croissantes. A travers une approche multi-échelles (caractérisations macroscopiques, microstructurales et structurales), il s'agit d'étudier leur incorporation dans la matrice. Ensuite, l'influence de la présence simultanée de  $P_2O_5$  et  $MoO_3$  dans le verre de base sera étudiée afin de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre ces deux oxydes pouvant impacter leurs solubilités respectives. Pour ce faire, deux séries d'échantillons ont été préparées et analysées en fixant la teneur en  $P_2O_5$  ou en  $MoO_3$  et en faisant varier la teneur de l'autre oxyde.

## 1.2. Les différentes séries d'échantillons élaborés

### 1.2.1. Compositions complexes

Pour cette série d'échantillons, la composition du déchet considéré est proche de la composition réelle des déchets de l'usine en démantèlement UP1 de Marcoule (Chapitre 1, Figure 1) : neuf éléments sont présents pour simuler le déchet. Il s'agit de Si, B, Na, Al, Fe, Zr, P, Cs et Mo. La teneur en césium a été volontairement surévaluée d'un facteur 10 environ afin d'avoir une quantité significative de  $Cs_2O$  dans le verre final et ainsi étudier son incorporation. La composition du déchet de référence retenue pour cette étude est présentée dans le Tableau 1<sup>1</sup>.

Tableau 1 : Composition du déchet de référence.

Oxyde	$SiO_2$	$B_2O_3$	$Na_2O$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$ZrO_2$	$P_2O_5$	$Cs_2O$	$MoO_3$
%mass	19,62	1,56	6,13	3,93	5,72	24,21	21,64	10,39	6,79
%mol	34,18	2,35	10,36	4,04	3,75	20,57	15,96	3,86	4,90

Pour conditionner ces déchets, l'adjuvant de vitrification choisi (fritte de verre), ajouté lors de notre étude sous forme d'un mélange d'oxydes, est un verre aluminoborosilicaté (Tableau 2). Il est très riche en oxydes alcalins (> 33 %mol) afin de limiter la température de fusion de la fonte (1100 °C, imposée par le procédé INCAN (Chapitre 1, § 2.2.1) et de permettre la

<sup>1</sup> Cette composition de référence contient des oxydes formateurs ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  à plus de 50 %mol), l'oxyde intermédiaire  $Al_2O_3$  et des oxydes alcalins (14 %mol). Cependant, il ne conduit pas à un verre par fusion et trempé.

dissolution des oxydes les plus réfractaires (tels que  $ZrO_2$ ) qui sont présents dans le déchet industriel. La présence de l'oxyde de lithium s'explique par son effet sur la viscosité. En effet, à teneur molaire équivalente en oxydes alcalins,  $Li_2O$  a un meilleur effet fluidifiant que  $Na_2O$ . On remarque également une quantité importante d'oxyde de fer dans la fritte de verre pour limiter, au cours de la fusion, la corrosion du creuset [1].

Tableau 2 : Composition de l'adjuvant de vitrification.

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%mass	48,00	9,50	23,50	6,00	5,00	2,00	6,00
%mol	48,53	8,29	23,04	6,50	10,12	1,19	2,28

Les compositions des séries de verres étudiées ont été établies en considérant deux paramètres: **le taux d'incorporation du déchet et la composition de ce déchet.**

En ce qui concerne le taux d'incorporation du déchet, **le choix de la composition des verres se veut dans la même logique que celui fait lors du procédé industriel de vitrification** : il consiste à **incorporer un taux fixe de déchet à une quantité fixe d'adjuvant de vitrification.** Pour le procédé industriel DEM'N'MELT, 10 %mass de déchet sont introduits à 90 %mass d'adjuvant de vitrification. Ainsi, pour ce travail de thèse, nous sommes partis du même taux d'incorporation : 10 %mass de déchet dans 90 %mass d'adjuvant de vitrification (**série 1**). Ensuite, des séries complémentaires de verres à 20 et 30 %mass de déchet ont été réalisées pour l'étude de l'incorporation spécifique de certains éléments (**séries 2 et 3** respectivement).

Considérons maintenant la composition du déchet introduit dans nos séries de verres. Comme nous l'avons dit précédemment, une importante variabilité de composition du déchet a été mise en évidence lors des prélèvements sur le site de démantèlement. C'est pourquoi, le but de ce premier axe d'étude est de **déterminer l'impact de la variation des concentrations relatives des oxydes du déchet sur leur solubilité dans le verre ou dans la fonte.** Pour ce faire, différentes compositions de déchets ont été réalisées à partir de la composition de référence (Tableau 1) en modifiant indépendamment la teneur des oxydes. Pour un oxyde, deux bornes sont étudiées : 0 %mass (absence dans le déchet) et 50 %mass (l'oxyde représente la moitié de la masse du déchet), les teneurs relatives des autres oxydes étant conservées dans la part restante du déchet. La Figure 1 représente l'exemple de la variation de la composition du déchet sur celle du verre pour la variation de la teneur en  $MoO_3$  : (a) composition du déchet de référence

(Tableau 1), (b) borne à 0 % mass de MoO<sub>3</sub> dans le déchet, (c) borne à 50 % mass de MoO<sub>3</sub> dans le déchet.

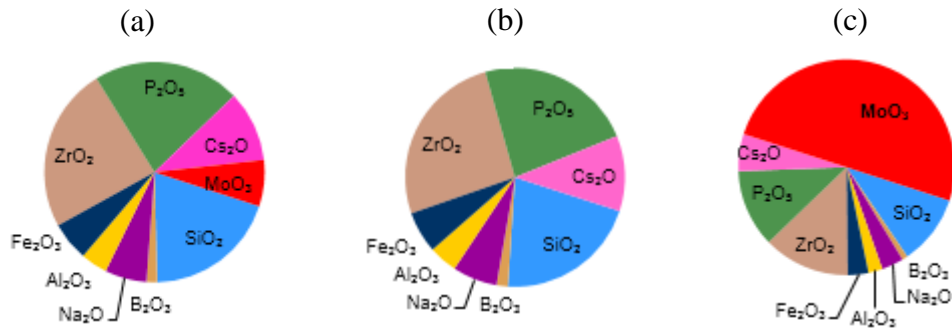


Figure 1 : Composition (a) du déchet de référence (Tableau 1) (b) du déchet ne contenant pas de MoO<sub>3</sub> (borne à 0 % mass de MoO<sub>3</sub> dans le déchet) (c) du déchet contenant 50 % mass de MoO<sub>3</sub> dans le déchet.

En ce qui concerne la nomenclature utilisée pour désigner les compositions complexes, le nom d'un verre se présentera sous la forme « **Taux d'incorporation du déchet (%mass) . Élément modifié et %mass de cet oxyde dans le déchet** ». Par exemple, le verre contenant 10 % mass de déchet, avec 50 % mass de MoO<sub>3</sub> dans ce déchet sera noté 10.Mo50. Dans le cas où la composition du déchet n'est pas modifiée, c'est-à-dire que sa composition correspond à celle du déchet de référence, la nomenclature adoptée sera « **Taux d'incorporation du déchet (%mass) . R** ». Par exemple, le verre contenant 10 % mass de déchet, le déchet ayant la composition de référence, sera notée 10.R. L'ensemble des compositions préparées et étudiées au cours de notre étude est résumée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Ensemble des compositions complexes préparées dans ce travail de thèse (voir le texte pour la nomenclature adoptée).

Série 1	10.R	10.Mo0	10.Mo50	10.P0	10.P50	10.Zr0	10.Zr50	10.Fe0	10.Fe50
	10.Si0	10.Si50	10.Na0	10.Na50	10.Al0	10.Al50			
Série 2	20.R	20.P50	20.Zr50						
Série 3	30.R	30.Zr50							

Pour la série 1 à 10 % mass de déchet, les teneurs de tous les oxydes simulant le déchet (MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été modifiées, excepté Cs<sub>2</sub>O qui est déjà en large excès dans la composition du déchet de référence (Tableau 1) par rapport à la composition moyenne (Chapitre 1, Figure 1) et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la quantité est très faible et varie peu dans les déchets de démantèlement analysés. Les compositions étudiées sont présentées dans le Tableau 4.



Tableau 4 : Composition nominale des échantillons de la série 1 en %mass et %mol d'oxydes.

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>
10.R	%mass	45,16	8,71	21,76	5,40	4,50	2,19	5,97	2,41	2,16	1,04	0,68
	%mol	47,67	7,93	22,27	6,11	9,55	1,36	2,37	1,25	0,98	0,23	0,30
10.Mo0	%mass	45,31	8,72	21,81	5,40	4,50	2,22	6,01	2,60	2,32	1,12	0,00
	%mol	47,76	7,93	22,29	6,10	9,54	1,38	2,39	1,34	1,04	0,25	0,00
10.Mo50	%mass	44,25	8,63	21,48	5,40	4,50	2,01	5,71	1,30	1,16	0,56	5,00
	%mol	47,07	7,93	22,15	6,15	9,62	1,26	2,28	0,67	0,52	0,13	2,22
10.P0	%mass	45,70	8,75	21,93	5,40	4,50	2,30	6,13	3,090	0,00	1,33	0,87
	%mol	48,03	7,94	22,34	6,08	9,51	1,43	2,24	1,58	0,00	0,30	0,38
10.P50	%mass	44,45	8,65	21,54	5,40	4,50	2,05	5,77	1,55	5,00	0,66	0,43
	%mol	47,19	7,93	22,17	6,14	9,61	1,28	2,30	0,80	2,25	0,15	0,19
10.Zr0	%mass	45,79	8,76	21,96	5,40	4,50	2,32	6,16	0,00	2,86	1,37	0,90
	%mol	48,19	7,95	22,40	6,09	9,52	1,44	2,44	0,00	1,27	0,31	0,39
10.Zr50	%mass	44,49	8,65	22,55	5,40	4,50	2,06	5,78	5,00	1,43	0,69	0,45
	%mol	47,11	7,91	22,12	6,13	9,58	1,29	2,30	2,58	0,64	0,16	0,20
10.Fe0	%mass	45,28	8,72	21,80	5,40	4,50	2,22	5,40	2,57	2,30	1,10	0,72
	%mol	47,73	7,93	22,28	6,10	9,54	1,38	2,14	1,32	1,024	0,25	0,32
10.Fe50	%mass	44,24	8,63	21,48	5,40	4,50	2,01	10,40	1,28	1,15	0,55	0,36
	%mol	47,16	7,94	22,19	6,17	9,65	1,26	4,17	0,67	0,58	0,13	0,16
10.Si0	%mass	43,20	8,75	21,91	5,40	4,50	2,29	6,11	3,01	2,69	1,29	0,84
	%mol	46,10	8,05	22,67	6,17	9,66	1,44	2,45	1,57	1,22	0,92	0,38
10.Si50	%mass	48,20	8,67	21,53	5,40	4,50	2,05	5,76	1,51	1,35	0,65	0,42
	%mol	50,02	7,75	21,66	6,00	9,39	1,25	2,25	0,76	0,59	0,14	0,18
10.Na0	%mass	45,29	8,72	21,15	5,40	4,50	2,22	6,01	2,58	2,31	1,11	0,72
	%mol	47,93	7,96	21,70	6,12	9,58	1,38	2,39	1,33	1,03	0,25	0,32
10.Na50	%mass	44,25	8,63	26,15	5,40	4,50	2,01	5,71	1,29	1,15	0,55	0,36
	%mol	45,80	7,71	26,24	5,99	9,37	1,23	2,22	0,65	0,51	0,12	0,16
10.Al0	%mass	45,24	8,71	21,79	5,40	4,50	1,80	6,00	2,52	2,25	1,08	0,71
	%mol	45,75	7,94	22,29	6,11	9,55	1,12	2,38	1,30	1,01	0,24	0,31
10.Al50	%mass	44,22	8,63	21,47	5,40	4,50	6,80	5,70	1,26	1,13	0,54	0,36
	%mol	46,64	7,86	21,95	6,10	9,54	4,23	2,26	0,65	0,50	0,12	0,16

Les compositions réalisées pour la série 2 (20 %mass de déchet) sont présentées dans le Tableau 5. Les compositions 20.P50 et 20.Zr50 ont été choisies afin de cibler deux cations ( $P^{5+}$ ,  $Zr^{4+}$ ) qui ont une force de champ élevée.

**Tableau 5 : Composition nominale des échantillons de la série 2 en %mass et %mol d'oxydes.**

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>
20.R	%mass	42,32	7,91	20,03	4,80	4,00	2,39	5,94	4,84	4,33	2,08	1,36
	%mol	46,72	7,54	21,43	5,68	8,88	1,55	2,47	2,61	2,02	0,49	0,63
20.Zr50	%mass	49,99	7,81	19,61	4,80	4,00	2,12	5,56	10,00	2,86	1,37	0,90
	%mol	45,54	7,49	21,22	5,71	8,94	1,39	2,32	5,42	1,34	0,33	0,42
20.P50	%mass	40,90	7,80	19,58	4,80	4,00	2,10	5,53	3,09	10,00	1,33	0,87
	%mol	45,70	7,52	21,21	5,75	8,99	1,38	2,33	1,68	4,79	0,32	0,40

Dans le cas des échantillons de la série 3, la teneur en déchet a été augmentée jusqu'à 30 %mass. Pour un taux si élevé de déchet, deux compositions ont été réalisées, la composition contenant le déchet de référence (30.R) et la composition 30.Zr50 (Tableau 6).

**Tableau 6 : Composition nominale des échantillons de la série 3 en %mass et %mol d'oxydes.**

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>
30.R	%mass	39,49	7,12	18,29	4,20	3,50	2,58	5,92	7,26	6,49	3,12	2,04
	%mol	45,68	7,11	20,51	5,21	8,14	1,76	2,58	4,10	3,18	0,77	0,98
30.Zr50	%mass	37,48	6,96	17,66	4,20	3,50	2,18	5,33	15,00	4,28	2,06	1,34
	%mol	43,81	7,02	20,01	5,26	8,23	1,50	2,35	8,55	2,12	0,51	0,66

### 1.2.2. Compositions simplifiées

Après l'étude du système complexe, le système a été simplifié afin d'étudier les mécanismes d'incorporation des éléments P et Mo uniquement, ces deux éléments étant apparus comme les plus problématiques. Ainsi, une composition de base a été déterminée par simplification de la composition complexe 20.R (Tableau 5). Cette composition a été choisie car il s'agit du taux de déchet de référence le plus élevé ne conduisant pas à des phénomènes de séparation de phases ou de cristallisation lors du refroidissement de la fonte.

Différents oxydes ont été éliminés de la composition 20.R : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub>. Ces deux derniers oxydes étant ceux qui seront étudiés par la suite en les ajoutant à des teneurs

croissantes à la composition simplifiée de base. Par ailleurs, les alcalins  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$  ont été substitués (à partir des concentrations molaires) par  $\text{Na}_2\text{O}$ . Cette simplification conduit à un verre de base à cinq oxydes, noté verre I dans la suite de ce manuscrit (Tableau 7).

Tableau 7 : Composition nominale du verre de base I en %mol.

		$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Verre de base I	%mol	50,63	8,17	33,37	6,15	1,68

A partir de cette composition simplifiée, les différentes séries de verre qui ont sélectionnées sont les suivantes :

- Série Px : elle permet d'étudier l'incorporation du phosphore dans le verre de base I. Pour cela, des verres renfermant des teneurs croissantes (x en %mol) en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ont été préparés ; leurs compositions sont présentées dans le Tableau 8. L'oxyde de phosphore a été ajouté jusqu'à obtenir une démixtion du mélange à la coulée (12 %mol), ce qui correspond à des quantités supérieures à celles du phosphore dans les échantillons complexes ( $\leq 4,79$  %mol). Notons enfin que les pourcentages molaires de tous les autres oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ...) ont été maintenus proportionnels à ceux du verre de base I.

Tableau 8 : Composition nominale des échantillons de la série Px en %mol.

		$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
Verre de base I	%mol	50,63	8,17	33,37	6,15	1,68	-
P2	%mol	49,61	8,01	32,71	6,03	1,65	2,00
P4	%mol	48,60	7,84	32,04	5,91	1,62	4,00
P6	%mol	47,59	7,68	31,37	5,78	1,58	6,00
P8	%mol	46,58	7,52	30,70	5,66	1,55	8,00
P10	%mol	45,56	7,35	30,04	5,54	1,51	10,00
P12	%mol	44,55	7,19	29,37	5,41	1,48	12,00

Pour une compréhension plus approfondie des résultats de la série Px, six nouveaux verres ont été synthétisés. Deux d'entre eux, notés P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> (VR = verre résiduel) ont une composition proche de celle des verres résiduels des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> (RL = Refroidi Lentement, voir Figure 2, § 2.1) (Tableau 9). Ces compositions ont été réalisées dans le but d'étudier

l'incorporation de  $P_2O_5$  au sein du verre résiduel de  $P_{6RL}$  et  $P_{8RL}$ , sans influence des phases cristallisées. A partir de  $P_{6VR}$ , deux autres verres, notés  $P_{6VR}Ca\emptyset$  et  $P_{6VR}Ca5$  ont été synthétisés en changeant le rapport  $Na_2O/CaO$  (Tableau 9) afin d'observer l'influence de ce ratio sur l'incorporation de  $P_2O_5$  dans le verre. Enfin, un dernier échantillon a été synthétisé en complément de l'étude sur la phase  $Na_3PO_4$  (Chapitre 4). Il s'agit du verre  $P6\_Ca\emptyset$ . Sa composition correspond à celle de  $P6$  pour lequel  $CaO$  a été supprimé et les proportions des autres oxydes sont maintenues.

**Tableau 9 : Compositions nominales des échantillons trempés  $P_{6VR}$ ,  $P_{8VR}$ ,  $P_{6VR}Ca\emptyset$ ,  $P_{6VR}Ca5$  et  $P_{6RL}Ca\emptyset$  en %mol.**

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$P_{6VR}$	%mol	59,24	11,68	<b>23,36</b>	<b>2,61</b>	2,12	1,00
$P_{8VR}$	%mol	63,47	13,14	<b>19,49</b>	<b>0,66</b>	2,24	1,00
$P_{6VR}Ca\emptyset$	%mol	59,24	11,68	<b>25,97</b>	<b>0,00</b>	2,12	1,00
$P_{6VR}Ca5$	%mol	59,24	11,68	<b>20,76</b>	<b>5,21</b>	2,12	1,00
$P6\_Ca\emptyset$	%mol	50,51	8,15	33,30	0,00	1,68	6,37

- Série Mox : il s'agit de la série d'échantillons élaborés dans le but d'étudier l'incorporation du molybdène dans le verre de base I. Les compositions sont présentées dans le Tableau 10.  $MoO_3$  a été ajouté jusqu'à apparition de cristallisation dans les échantillons trempés (3 %mol).

**Tableau 10 : Composition nominale des échantillons de la série Mox en %mol.**

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>
Verre de base I	%mol	50,63	8,17	33,37	6,15	1,68	-
Mo1	%mol	50,12	8,09	33,04	6,09	1,67	1,00
Mo2	%mol	49,61	8,01	32,71	6,03	1,65	2,00
Mo3	%mol	49,11	7,92	32,37	5,97	1,63	3,00

- Séries  $Mo_3Px$  et  $P_6Mox$  : Ces séries ont été élaborées dans le but d'étudier l'effet de la présence simultanée de phosphore et de molybdène sur leur solubilité dans le verre de base I. La série  $Mo_3Px$ , à teneur fixe en  $MoO_3$  (3 %mol), a été obtenue en faisant varier progressivement la teneur en  $P_2O_5$  (de 0 à 10 %mol) à partir de l'échantillon Mo3. La

série P6Mox, à teneur fixe en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (6 %mol), a été obtenue en faisant varier progressivement la teneur en MoO<sub>3</sub> (de 0 à 3 %mol) à partir de la composition de l'échantillon P6. Les compositions P6 et Mo3 de début des deux séries ont été choisies car elles correspondent à des échantillons où la cristallisation débute et donc où l'effet de l'incorporation d'un autre élément pourra d'autant plus aisément être mis en évidence. Les compositions des séries Mo3Px et P6Mox sont présentées respectivement dans les Tableau 11 et Tableau 12. A noter que la composition Mo3P6 (ou P6Mo3) est commune aux deux séries de verre.

**Tableau 11 : Composition nominale des échantillons de la série Mo3Px en %mol.**

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>
Mo3	%mol	49,11	7,92	32,37	5,97	1,63	-	3,00
Mo3P2	%mol	48,09	7,76	31,70	5,84	1,60	2,00	3,00
Mo3P4	%mol	47,08	7,60	31,04	5,72	1,57	4,00	3,00
Mo3P6	%mol	46,07	7,43	30,37	5,60	1,53	6,00	3,00
Mo3P8	%mol	45,06	7,27	29,70	5,48	1,50	8,00	3,00
Mo3P10	%mol	44,04	7,11	29,03	5,35	1,46	10,00	3,00

**Tableau 12 : Composition nominale des échantillons de la série P6Mox en %mol.**

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>
P6	%mol	47,59	7,68	31,37	5,78	1,58	6,00	-
P6Mo1	%mol	47,08	7,60	31,04	5,72	1,57	6,00	1,00
P6Mo2	%mol	46,58	7,52	30,70	5,66	1,55	6,00	2,00
P6Mo3	%mol	46,07	7,43	30,37	5,60	1,53	6,00	3,00

- Echantillons complémentaires : quatre compositions complémentaires ont été synthétisées pour évaluer qualitativement l'influence du rapport Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seul (à partir de la composition P6) puis simultanément de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub> (à partir de la composition Mo3P6). Dans le cas des séries Px, Mox, P6Mox et Mo3Px, on a [Na<sub>2</sub>O] ≈ 4 [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. Pour ces compositions complémentaires, ce ratio vaut [Na<sub>2</sub>O] = 2×[B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] et [Na<sub>2</sub>O] = [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. Ces compositions sont notées P6\_Na/B=2 ([Na<sub>2</sub>O] = 2×[B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]), P6\_Na/B=1 ([Na<sub>2</sub>O] = [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]), P6Mo3\_Na/B=2

$[Na_2O] = 2 \times [B_2O_3]$ ), P6Mo3\_Na/B=1 ( $[Na_2O] = [B_2O_3]$ ) et sont présentées dans le Tableau 13).

**Tableau 13 : Composition nominale des échantillons complémentaires P6\_Na/B=2, P6\_Na/B=1, P6Mo3\_Na/B=2, P6Mo3\_Na/B=1 en %mol.**

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>
P6_Na/B=2	%mol	47,59	13,02	26,03	5,78	1,58	6,00	-
P6_Na/B=1	%mol	47,59	19,52	19,52	5,78	1,58	6,00	-
P6Mo3_Na/B=2	%mol	46,07	12,60	25,20	5,60	1,53	6,00	3,00
P6Mo3_Na/B=1	%mol	46,07	18,90	18,90	5,60	1,53	6,00	3,00

Une grande partie des compositions de verres synthétisées dans ces travaux (complexes et simplifiées) a été analysée par microsonde ou MEB-EDX afin d'en vérifier la composition. Les résultats de ces analyses sont présentés en Annexe 3.

## 2. Synthèse des échantillons

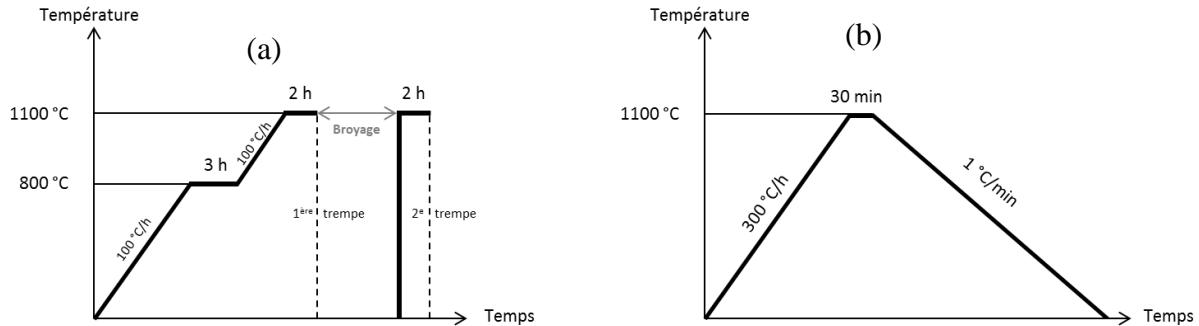
Dans cette partie, nous présentons tout d'abord la méthode utilisée pour l'élaboration des échantillons vitreux (ou partiellement cristallisés). De plus, dans le but de caractériser au mieux les différentes phases cristallines susceptibles de se former dans nos verres, nous avons synthétisé des céramiques Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, qui nous serviront de matériaux de référence pour étudier les cristaux de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (car, comme nous le verrons, la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> n'est pas pure, elle incorpore du Ca) formés au sein des échantillons vitreux. Les méthodes de synthèse de ces céramiques sont donc également présentées dans cette partie.

### 2.1. Les échantillons vitreux

Les matières premières utilisées pour les échantillons des séries complexes sont : SiO<sub>2</sub> (Alfa Aesar, pureté 0,995), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (VWR, 0,99), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 0,995), CaCO<sub>3</sub> (séries complexes, VWR, 0,99), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Laboratoire du Bois de Boulogne, pureté non renseignée), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Baikowski, 0,995), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Prolabo, 0,99), ZrO<sub>2</sub> (Rhône Poulenc, pureté non renseignée), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Alfa Aesar, 0,98), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 0,999), MoO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 0,9995). Les matières premières utilisées pour les échantillons des séries simplifiées sont : SiO<sub>2</sub> (SIFRACO,

0,994),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (VWR, 1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Acros Organics, 0,9995),  $\text{CaCO}_3$  (séries complexes, VWR, 0,99) ou  $\text{CaO}$  (séries simplifiées, Aldrich, 0,999),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 0,98),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (VWR, 0,975),  $\text{MoO}_3$  (Alfa Aesar, 0,9995).

Tous les échantillons des différentes séries présentées précédemment ont été élaborés selon un même protocole expérimental, présenté dans la Figure 2.



**Figure 2 :** (a) : protocole d'élaboration des échantillons (trempés) coulés sur plaque et écrasés au marteau pilon, (b) protocole de refroidissement lent au sein du four ( $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) appliqué à une partie des échantillons coulés sur plaque.

Les différentes étapes de ce protocole sont les suivantes :

- Pour chaque oxyde, les quantités appropriées de poudre de matières premières nécessaires à la réalisation d'environ 50 g d'échantillon final sont pesées à  $\pm 2$  mg.
- Les poudres sont ensuite mélangées manuellement. Le mélange obtenu est finalement placé dans des creusets Pt-Au ou Pt-Rh.
- Le mélange est chauffé sous air dans un four électrique Pyrox. Il est chauffé à 800 °C pendant 3 h afin d'évaporer les gaz, puis il est fondu à 1100 °C (les rampes de montée en température sont de  $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ). La fonte est affinée 2 h à cette température.
- Le mélange fondu est ensuite coulé rapidement sur une plaque métallique en laiton (vitesse estimée à  $10^3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [2]), ce qui constitue la première étape de trempé. Afin d'assurer l'homogénéité du mélange, le matériau obtenu est concassé puis remis au four dans le même creuset pendant 2 h.
- Le mélange refondu est ensuite trempé. Plusieurs types de trempé ont été réalisés. Dans le cas du chapitre 3, la plupart des échantillons ont été coulés sous forme de cylindre dans une plaque en laiton. Pour les échantillons de ce chapitre présentant des cristallisations ou séparation de phases, la trempé a également été réalisée par écrasement au marteau pilon afin d'augmenter la vitesse de refroidissement de la fonte (refroidissement estimé à  $10^4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [2]). Ainsi, dans le chapitre 3, le terme

« échantillons trempés » (annoté «  $T_r$  ») pourra se référer aux échantillons coulés dans des cylindres si ceux-ci sont homogènes (par analyse MEB et DRX), ou aux échantillons écrasés au marteau pilon si ceux-ci présentent des hétérogénéités. Pour les verres des Chapitres 4 et 5, la fonte a été en partie écrasée sous marteau pilon, l'autre partie a été coulée sur plaque. Pour ces Chapitres 4 et 5, le terme « trempé » (annotation «  $T_r$  ») désigne exclusivement les échantillons écrasés au marteau pilon.

- Enfin, une partie de l'échantillon coulé est placée dans des creusets Pt-Au et remis à froid dans le four. Ces creusets en Pt-Au permettent un démoulage facilité des échantillons. L'échantillon est chauffé à  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  et refroidi  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température ambiante. Dans la suite du manuscrit, les échantillons notés RL (exemple :  $P6_{RL}$ ) se rapportent à ce type de refroidissement. Ce dernier est représentatif du refroidissement réel au cœur des colis de verre obtenus à l'issue de la coulée de la fonte verrière dans les conteneurs industriels en acier (Figure 2 (b)) [3].

## 2.2. Céramiques $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$

Pour étudier l'insertion du calcium dans la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  des céramiques de compositions  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  avec  $x = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30$  ont été synthétisées. Les précurseurs utilisés sont  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar, 0,995),  $\text{CaCO}_3$  (VWR, 0,99) et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Alfa Aesar, 0,98).

Les différentes étapes de ce protocole sont les suivantes :

- Pour chaque oxyde, les quantités appropriées de poudre de matières premières sont pesées à  $\pm 2\text{ mg}$ .
- Les poudres sont ensuite mélangées manuellement. Le mélange obtenu est finalement placé dans des creusets Pt-Au ou Pt-Rh.
- Les mélanges sont chauffés sous air dans un four électrique Pyrox.
- Pour la composition  $x = 0$ , le mélange est chauffé à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 48 h (rampe de montée :  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampe de descente :  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).
- Pour la composition  $x = 0,05$ , le mélange est chauffé une première fois à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h (rampe de montée :  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampe de descente :  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le mélange est ensuite chauffé une deuxième fois 48 h à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (rampe de montée :  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampe de descente :  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Puis le mélange est broyé et pastillé et chauffé 48 h à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (rampe de montée :  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampe de descente :  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).



- Pour tous les autres échantillons de  $x = 0,10$  à  $0,30$ , le mélange est d'abord chauffé 2 h à  $800\text{ °C}$ . Il est ensuite broyé et pastillé puis chauffé à  $900\text{ °C}$  pendant 48 h (rampe de montée :  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampe de descente :  $50\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

### 3. Techniques d'analyses employées

#### 3.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

La température de transition vitreuse des différents échantillons trempés a été déterminée à Chimie ParisTech par Analyse Thermique Différentielle (ATD), par la méthode des tangentes (détermination de l'onset). L'appareil utilisé est un modèle NETZSCH STA 449 F3 Jupiter dans les conditions présentées ci-dessous.

Tableau 14 : Conditions expérimentales utilisées pour les mesures d'ATD.

Atmosphère	Argon
Constituant du creuset	Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
Masse de l'échantillon analysé	~ 175 mg
Granulométrie	80-125 $\mu\text{m}$
Composé de référence	Creuset $\text{Al}_2\text{O}_3$ vide
Vitesse de chauffe	$10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $1200\text{ °C}$
Vitesse de refroidissement	$20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $20\text{ °C}$
Type de thermocouple	S

#### 3.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diagrammes de rayons X ont été réalisés sur poudre broyée et enregistrés sur différents appareils. Les trois appareils utilisés pendant cette thèse sont :

- Un diffractomètre X'Pert PRO PANalytical haute résolution en géométrie de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) équipé d'un tube à rayons X (tension d'accélération 45 kV, courant 40 mA) et d'une anti-cathode de cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,15406\text{ nm}$ ), et muni d'un monochromateur. Les mesures ont été effectuées sur une plage angulaire  $2\theta = 10$ - $110\text{ °}$  avec un pas de  $0,02626\text{ °}$  et un temps d'acquisition par pas de 3049,80 s.

- Un diffractomètre X'Pert PRO MPD PANalytical en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) équipé d'un tube à rayons X (tension d'accélération 40 kV, courant 40 mA) et d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,15406$  nm et  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 0,15444$  nm). Les mesures ont été effectuées sur une plage angulaire  $2\theta = 10-90^\circ$  avec un pas de  $0,017438^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 489,56 s.
- Un diffractomètre à poudre D8 BRUKER ENDEAVOR en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) équipé d'un tube à rayons X (tension d'accélération 35 kV, courant 28 mA). Il est pourvu d'une anticathode de cobalt ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,17890$  nm et  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 0,17929$  nm). Les mesures ont été effectuées sur une plage angulaire  $2\theta = 10-80^\circ$  avec un pas de  $0,019991^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 960 s. Pour l'homogénéité des résultats, les diagrammes obtenus avec ce diffractomètre ont été convertis pour correspondre à la longueur d'onde du cuivre.

A partir des diffractogrammes obtenus, plusieurs analyses ont été conduites :

- la détermination de la nature des phases cristallines, par comparaison de la position et de l'intensité des pics de diffraction avec les fiches des bases de données cristallographiques de l'International Center of Diffraction Data (fiches JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) à l'aide des logiciels HighScore et DIFFRAC EVA.
- la modélisation des diffractogrammes. Pour **accéder aux valeurs de paramètres de maille des phases cristallisées** (Chapitre 3, 4, 5), **un affinement dit de « Le Bail »** a été réalisé. Celui-ci permet d'affiner uniquement les paramètres de profil des raies (paramètres de maille, forme des raies). Les intensités sont fixées de façon arbitraire à leur valeur expérimentale. Pour **quantifier la cristallisation de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Chapitre 4), un affinement de Rietveld a été réalisé**. Dans ce cas les intensités sont également affinées, cette méthode utilise les éléments structuraux complets d'une phase (composition chimique, position des atomes constitutifs de la maille,...). Pour quantifier la cristallisation, l'étalon interne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été ajouté. L'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en quantité connue permet de remonter à la quantité des autres phases cristallisées. La modélisation des diffractogrammes (quelle que soit la méthode utilisée) se fait par minimisation du résidu correspondant à la différence entre les diffractogrammes simulés et expérimentaux.

Par ailleurs, dans le but d'obtenir des informations concernant la cristallisation de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , des analyses de **DRX in situ** à haute température ont été réalisées pour certains échantillons. Pour ce faire, des morceaux de verres trempés massifs ont été placés dans une

coupelle en platine et disposés dans une chambre en température Anton Paar modèle HTK 16 à l'intérieur du diffractomètre X'Pert PRO MPD PANalytical. Le four est programmé pour monter à 1100 °C, qui correspond à la température de fusion de nos verres, avec une rampe de 300 °C.min<sup>-1</sup>. La température de 1100 °C atteinte, une descente en température de 1 °C.min<sup>-1</sup> est appliquée à l'échantillon. Tous les 20 °C, la descente en température est entrecoupée d'un diffractogramme de 5 minutes ( $2\theta = 30-35^\circ$ , pas de 0,0174 et temps d'acquisition par pas de 78,740 s).

### 3.3. Microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayon X à dispersion (EDX)

Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à de la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons enrobés dans une résine epoxy et polis. Les clichés MEB présentés dans ce manuscrit et une partie des analyses quantitatives ont été réalisés avec un MEB Zeiss Supra TM 55 équipé d'un détecteur EDX de type Bruker AXS X-Flash Detector 4010. La tension d'accélération est de 15 kV et la distance de travail comprise entre 8 et 9 mm (égale à 8,8 pour les quantifications EDX). Pour les quantifications, les standards de la bibliothèque de témoins sont les suivants (la quantification et la déconvolution sont faits avec les mêmes témoins) :

Si, Ca : Wollastonite  $\text{CaSiO}_3$

Na : verre interne au CEA certifié

Al :  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Cs : verre (55,2  $\text{SiO}_2$  – 13,1  $\text{Na}_2\text{O}$  – 21,1  $\text{CaO}$  – 10,5  $\text{Cs}_2\text{O}$ , %mass)

Mo : Mo métallique

Zr : Zr métallique

Fe : Fe métallique

P : GaP

Un deuxième appareil a été utilisé pour réaliser l'autre partie des analyses quantitatives. Les acquisitions ont été faites grâce à un MEB-FEG JEOL 7800F couplé à deux spectromètres à dispersion d'énergie AXS 6/30 sous une tension d'accélération de 15 kV, à une distance de travail de 9,5 mm, et un courant de 1,70 nA, puis comparées aux minéraux témoins ci-dessous :

Na : albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  pour la quantification, NaCl pour la déconvolution

Si :  $\text{SiO}_2$

Ca : wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  ( $\text{CaF}_2$  en déconvolution)

Al : albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  en déconvolution)

P : GaP

Mo : Mo métallique

*Quantification surfacique par analyse d'image*

Pour quantifier la proportion surfacique de différentes phases par MEB-EDX, une mosaïque de clichés est réalisée. La mosaïque correspond à la juxtaposition de clichés MEB (ou de cartographies EDX) obtenus à des grossissements compris entre  $\times 800$  et  $\times 2000$  et pris sur une surface significative (supérieure à  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ). Cela permet d'avoir un grand nombre de données pour réaliser l'analyse d'image.

Dans le cas où les différentes phases ont des contrastes chimiques différents (échantillon 10.Mo50, Chapitre 3, 560 clichés), les clichés MEB sont directement traités par le logiciel ImageJ.

Si les phases ont des contrastes chimiques proches (Chapitre 4, série Px, 400 clichés), les clichés MEB ne peuvent pas être directement exploités. Dans ce cas, les cartographies EDX sont utilisées. Cela permet de discriminer plus clairement les zones phosphatées de la matrice vitreuse borosilicatée (Figure 3 (a)). Par utilisation du logiciel ImageJ, la proportion surfacique des phases phosphatées est alors estimée. Cependant, lors de la préparation des échantillons (polissage), des phases cristallisées phosphatées sont arrachées laissant des cavités à la surface des échantillons. La proportion de ces phases arrachées a été estimée par analyses des images MEB sur ImageJ (Figure 3 (b)). La proportion surfacique totale des phases phosphatées cristallisées correspond alors à la proportion estimée par cartographie EDX ajoutée à celle correspondant aux phases arrachées.

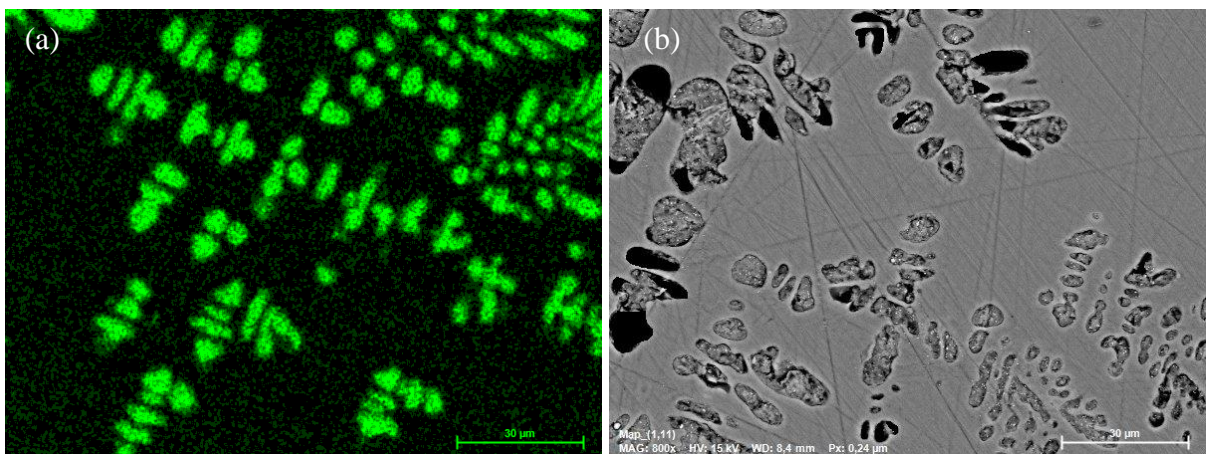


Figure 3 : (a) cartographie EDX obtenue pour l'échantillon P4<sub>RL</sub>, (b) cliché MEB pour détermination de la surface des cavités pour P4<sub>RL</sub>.

Les erreurs sont estimées en modifiant le seuillage avec le logiciel ImageJ et avec l'écart type des valeurs obtenues pour la proportion des cavités.

### 3.4. Microscope électronique à transmission (MET)

Certains échantillons ( $\text{Mo}_3\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$ ) ont été analysés par microscopie électronique couplée à de l'EDX. L'appareil est un JEOL JEM-2100F. Il possède un module de balayage (mode STEM = Scanning MET), un détecteur annulaire des électrons diffusés à grand angle pour faire de l'imagerie HAADF (High Angle Annular Dark Field) et un spectromètre en dispersion d'énergie des rayons X permettant l'obtention de cartographies élémentaires (STEM-XEDS). Les clichés MET ont été pris en mode STEM\_HAADF pour lequel on récupère le signal électronique diffusé à un angle supérieur à 70 mrad à 200 kV et où le contraste correspond à un contraste chimique.

Pour l'analyse, les échantillons ont été préparés de la façon suivante :

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

### 3.5. Microsonde électronique

Des analyses par microsonde électronique ont été réalisées au service CAMPARIS de Sorbonne Université. L'appareil utilisé est un CAMECA SX100 (tension de 15 kV, courant de 4 nA, faisceau de 30  $\mu\text{m}$ ). Ces analyses ont permis de vérifier la composition des échantillons trempés de la série 1 du système complexe (Chapitre 3) et de déterminer celles de la matrice vitreuse et des phases de surface de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub>. Les témoins utilisés pour les analyses sont les suivants :

Ca, P : Apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Cs :  $\text{Cs}(\text{TiAs})\text{O}_5$

Fe :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Na, Si : Albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Al : Orthose  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

B : nitrure de bore BN

Zr : Zircon  $\text{ZrSiO}_4$

Mo : Mo métallique

### 3.6. Raman

Les analyses Raman ont été réalisées à Chimie ParisTech sur un appareil Renishaw Invia Spectrometer équipé d'un microscope optique Leica. Elles ont été effectuées à température ambiante sur les verres trempés et refroidis lentement ainsi que sur les céramiques. La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm (laser Nd:YAG doublé, puissance de sortie de 100 mW). Les mesures ont été réalisées avec un objectif  $\times 50$ . Les spectres ont été enregistrés sur la gamme  $130 - 1850 \text{ cm}^{-1}$  avec un réseau de 1800 traits/mm. Cinq acquisitions de 50 secondes ont été moyennées.

### 3.7. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

#### 3.7.1. Eléments de théorie [4]

La RMN est une technique d'analyse qui sonde l'environnement local des atomes. Elle s'applique sur les noyaux ayant un spin non nul et se base sur les interactions existant entre les moments magnétiques des noyaux (liés aux spins nucléaires) et les champs magnétiques locaux. La relation entre le moment magnétique  $\vec{\mu}$  et le spin nucléaire  $\vec{I}$  est la suivante :

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma h \vec{I}}{2\pi} = \gamma \hbar \vec{I}$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau et  $h$  la constante de Planck.

Lorsqu'un champ magnétique  $\vec{B}_0$  est appliqué, il y a une interaction entre le moment magnétique  $\vec{\mu}$  et ce champ magnétique qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin en  $(2I+1)$  niveaux ( $m=-I, \dots, m=+I$ ): c'est l'effet Zeeman. Les niveaux d'énergie obtenus sont séparés par la fréquence de Larmor ( $\nu_0$ ) qui correspond à la fréquence de résonance du noyau étudié et s'exprime par la relation :

$$\nu_0 = \frac{-\gamma B_0}{2\pi}$$

Chaque niveau d'énergie de spin est occupé, avec un léger excès de population sur le niveau le plus bas ce qui conduit à l'existence d'une aimantation macroscopique. L'expérience RMN consiste à perturber cet équilibre (par excitation des spins nucléaires) en provoquant des transitions entre les niveaux d'énergie. Pour cela, on applique sous forme d'une impulsion de quelques micro-secondes un champ magnétique radiofréquence (RF)  $B_1(t)$  perpendiculaire à  $B_0$  et de fréquence  $\nu_0$ . A la fin de l'impulsion, l'aimantation macroscopique est perpendiculaire à sa valeur d'équilibre (aimantation transverse). Elle revient à sa position d'équilibre en précessant librement autour de  $B_0$  ce qui engendre un signal (Free Induction Decay ou FID) qui

est enregistré. Par transformée de Fourier, ce signal donne le spectre RMN. Généralement, on accumule plusieurs signaux afin de réduire le bruit, en laissant un intervalle de temps suffisant (durée de recyclage) afin que le signal suivant ne soit pas perturbé par le précédent.

Afin d'obtenir des spectres RMN résolus, nous avons utilisé la technique de rotation de l'échantillon à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS). L'effet du MAS est de supprimer une grande partie des interactions RMN (dites anisotropes car elles dépendent de l'orientation du système par rapport au champ magnétique) responsables de l'élargissement observé dans les solides. En pratique, l'échantillon est compacté sous forme de poudre dans un rotor qui tourne à un angle de  $54,74^\circ$  par rapport au champs magnétique, à des fréquences de l'ordre de 10 kHz.

### 3.7.2. Caractéristiques expérimentales

Les expériences de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été réalisées en collaboration avec Thibault Charpentier et Mélanie Moskura au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA Saclay. Ces expériences ont été réalisées sur les séries simplifiées, sur poudres broyées. Les noyaux sondés au cours de notre étude sont les suivants :  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et ponctuellement  $^{29}\text{Si}$  (le Tableau 15 résume leur caractéristiques principales). Le noyau  $^{31}\text{P}$  permet d'étudier les espèces phosphatées présentes dans les échantillons. Les noyaux  $^{11}\text{B}$  et  $^{27}\text{Al}$  permettent d'évaluer l'influence de l'incorporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$  sur les formateurs de réseau B et Al et donc sur la structure du réseau vitreux. Des analyses ont également été réalisées sur le noyau  $^{23}\text{Na}$  afin de déterminer son environnement chimique ainsi que son rôle (modificateur de réseau ou compensateur de charge). Des analyses RMN  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées sur trois échantillons pour déterminer l'évolution de la polymérisation du réseau. Tous les échantillons n'ont pas été analysés par RMN  $^{29}\text{Si}$  car ces analyses auraient demandé des temps très longs d'acquisition en raison de la faible abondance isotopique du silicium-29 (4,6 %) et de son temps de relaxation relativement long.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 500WB (champ magnétique de 11,72 T). Une sonde commerciale Bruker CPMAS 4 mm a été utilisée avec des rotors en zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) de 4 mm de diamètre et une fréquence de rotation de 12,5 kHz. Cette sonde est un modèle (WVT) n'utilisant pas de céramique contenant bore pour le système de rotation (stator en  $\text{MgO}$ ) et donc libre de signal parasite de bore par rapport au modèle standard.

Tableau 15 : Principales caractéristiques des noyaux sondés par RMN.

Noyau	Spin nucléaire	Abondance naturelle C (%)	Fréquence de Larmor (11.72 T)	Réceptivité molaire (%) (relative à $^1\text{H}$ )	Référence
$^{11}\text{B}$	3/2	80,2	160.15 MHz	13,3	Solution $\text{H}_3\text{BO}_3$ 1M 19.6 ppm
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	130.06 MHz	20,7	Solution $\text{AlCl}_3$ 1M 0 ppm
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	132.04 MHz	9,27	Solution $\text{NaCl}$ (1M) 0 ppm
$^{31}\text{P}$	1/2	100	202.06 MHz	6,65	Solution $\text{H}_3\text{PO}_4$ (1M) 0 ppm
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,7	99,16 MHz	0,0369	Echantillon tetrakis(trimethylsilyl)silane - 9,9 ppm

Les temps de répétition des spectres MAS des noyaux considérés sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Temps de répétition des spectres RMN MAS (fréquence de rotation = 12,5 kHz et  $B_0 = 11,75$  T).

Noyau	Temps de répétition
$^{11}\text{B}$	2 s
$^{27}\text{Al}$	0,5-1 s
$^{23}\text{Na}$	0,5-1 s
$^{31}\text{P}$	60 s
$^{29}\text{Si}$	20 s

Les données ont été traitées et simulées en utilisant un programme développé par Thibault Charpentier adapté aux matériaux vitreux [5–7]. Pour le bore, il est nécessaire de supprimer la contributions des transitions satellites (-3/2, -1/2, 1/2, 3/2) à la bande centrale (-1/2,+1/2) [7] qui n'est pas négligeable pour  $\text{BO}_4$ . La spécificité de ce programme est de prendre en compte les effets de distribution des paramètres RMN (inhérents à des matériaux comme les verres) pour modéliser les spectres. Dans la suite, nous reportons comme valeur de paramètre RMN, la



valeur moyenne déterminée par ce programme. Ces paramètres sont le déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$ , la constante de couplage quadripolaire  $C_q$ .

#### 4. Références bibliographiques du Chapitre 2

- [1] P. Gruber, O. Pinet, H. Rabiller, R. Boen, N. Bousquet, J.-L. Dussossoy, J. Lacombe, Procédé de confinement de déchets par vitrification en pots métalliques, Fascicule de brevet européen, (2017).
- [2] M. Magnin, Etudes des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2010.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/039/42039802.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/039/42039802.pdf).
- [3] J. Lefèvre, Les déchets nucléaires, Eyrolles, 1986.
- [4] H. Tregouët, Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2017.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01358710>.
- [5] A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, P. Vermaut, NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with ratio, varying CaO-to-Na<sub>2</sub>O, Appl. Magn. Reson. 32 (2007) 613–634.
- [6] T. Charpentier, Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur des noyaux quadripolaires dans les solides, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 1998.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00002505>.
- [7] F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, C. Cailleteau, Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2693–2704.



## **Chapitre 3**

### **Etude du système complexe proche du système industriel**

<b>1. Objectifs de l'étude .....</b>	<b>105</b>
<b>2. Etude des températures de transition vitreuse.....</b>	<b>108</b>
2.1. Etude des échantillons de la série 1 .....	108
2.2. Comparaison des trois séries d'échantillons .....	109
2.2.1. <i>Influence du taux de déchets</i> .....	109
2.2.2. <i>Influence de la teneur en <math>P_2O_5</math></i> .....	110
2.2.3. <i>Influence de la teneur en <math>ZrO_2</math></i> .....	110
<b>3. Caractérisation microstructurale des échantillons .....</b>	<b>110</b>
3.1. Etude des échantillons de la série 1 .....	110
3.1.1. <i>Etude de l'échantillon enrichi en <math>MoO_3</math> (10.Mo50)</i> .....	111
3.1.2. <i>Etude des autres échantillons de la série 1</i> .....	115
3.1.3. <i>Discussion sur les échantillons de la série 1</i> .....	116
3.2. Etude des échantillons de la série 2.....	120
3.2.1. <i>Etude des échantillons contenant le déchet de référence (20.R) et enrichi en <math>ZrO_2</math> (20.Zr50)</i> .....	121
3.2.2. <i>Etude de l'échantillon enrichi en <math>P_2O_5</math> (20.P50)</i> .....	122
3.2.3. <i>Bilan de la série 2</i> .....	126
3.3. Etude de l'échantillon de la série 3 .....	126
3.3.1. <i>Echantillon trempé 30.R<sub>Tr</sub></i> .....	127
3.3.2. <i>Echantillon refroidi lentement 30.R<sub>RL</sub></i> .....	128
<b>4. Bilan du Chapitre 3.....</b>	<b>130</b>
4.1. Incorporation de Mo, P et Zr .....	130
4.1.1. <i>Mo et P : des éléments avec une solubilité limitée</i> .....	130
4.1.2. <i>Zr : solubilité importante dans le matériau</i> .....	131
4.2. Analyse qualitative de la viscosité .....	131
4.3. Application au projet DEM'N'MELT.....	132
4.4. Simplification du système pour les séries suivantes .....	132
<b>5. Références bibliographiques du Chapitre 3 .....</b>	<b>133</b>



## Chapitre 3

# Etude du système complexe proche du système industriel

### 1. Objectifs de l'étude

L'objectif de ce travail préliminaire sur les compositions dites complexes est **d'étudier l'influence de l'incorporation d'un déchet de composition variable dans la matrice vitreuse**. Nous nous attacherons à **déterminer les éléments du déchet les plus susceptibles d'entraîner des séparations de phases et/ou des cristallisations**. Dans ce premier axe d'étude, **on se place dans un système très proche du système industriel**.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, différents prélèvements ont été réalisés sur le site en démantèlement UP1 de Marcoule afin de déterminer les espèces présentes dans les déchets à conditionner. A partir de ces analyses, une composition de référence a été choisie pour ce chapitre. Cette composition, donnée dans le Tableau 1, a été simplifiée à 9 éléments, et sa teneur en Cs<sub>2</sub>O, principal radionucléide, a été augmentée à 10 %mass afin de mieux évaluer sa localisation dans le verre (voir Chapitre 2, § 1.2.1). Pour conditionner ces déchets, l'adjuvant de vitrification choisi par le CEA et ajouté au déchet lors de nos synthèses sous forme d'un mélange de matières premières (oxydes, carbonates...), est un verre aluminoborosilicaté (Tableau 2). Il est très riche en alcalins pour limiter la température de fusion de la fonte (1100 °C) et permettre une attaque plus efficace des composés les plus réfractaires présents dans le déchet industriel.

Tableau 1 : Composition du déchet de référence.

Oxyde	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> O*	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%mass	24,21	21,64	19,62	6,79	6,13	5,72	3,9	10,39	1,56
%mol	20,57	15,96	34,18	4,90	10,36	3,75	4,0	3,86	2,35

\* : principal radionucléide – sa teneur a été augmentée à 10 %mass afin de mieux suivre sa localisation dans le matériau.

Tableau 2 : Composition de l'adjuvant de vitrification.

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%mass	48,00	9,50	23,50	6,00	5,00	2,00	6,00
%mol	48,53	8,29	23,04	6,50	10,12	1,19	2,28

Ce premier axe d'étude ayant pour objectif d'identifier les éléments les plus problématiques des déchets de l'usine UP1 de Marcoule au niveau de leur incorporation dans la matrice vitreuse, deux paramètres ont été étudiés : **le taux d'incorporation du déchet dans la matrice et la composition de ce déchet (incluant sa variabilité).**

Concernant le taux d'incorporation, un taux fixe de déchet (compris entre 10 et 30 %mass) a été ajouté à un taux fixe d'adjuvant de vitrification, comme c'est le cas pour le système industriel de l'INCAN MELTER. Trois séries d'échantillons ont été préparées :

- Série 1 : 10 %mass de déchet dans 90 %mass d'adjuvant de vitrification
- Série 2 : 20 %mass de déchet dans 80 %mass d'adjuvant de vitrification
- Série 3 : 30 %mass de déchet dans 70 %mass d'adjuvant de vitrification

Le détail des compositions est présenté dans les Tableaux 4, 5 et 6 du Chapitre 2. Pour mieux visualiser ce que cela représente en termes de variation des concentrations des différents oxydes, la Figure 1 présente, sous forme d'histogrammes, les compositions 10.R (10 %mass de déchet, 90 %mass d'adjuvant de vitrification, déchet de référence), 20.R (20 %mass de déchet, 80 %mass d'adjuvant de vitrification, déchet de référence) et 30.R (30 %mass de déchet, 70 %mass d'adjuvant de vitrification, déchet de référence). Avec l'augmentation du taux de déchet, les teneurs des oxydes majoritairement présents dans l'adjuvant de vitrification (SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO, Li<sub>2</sub>O) diminuent tandis que ceux majoritairement présents dans le déchet (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>O) augmentent. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est en teneur équivalente dans le déchet et dans l'adjuvant, sa teneur reste donc quasiment identique.

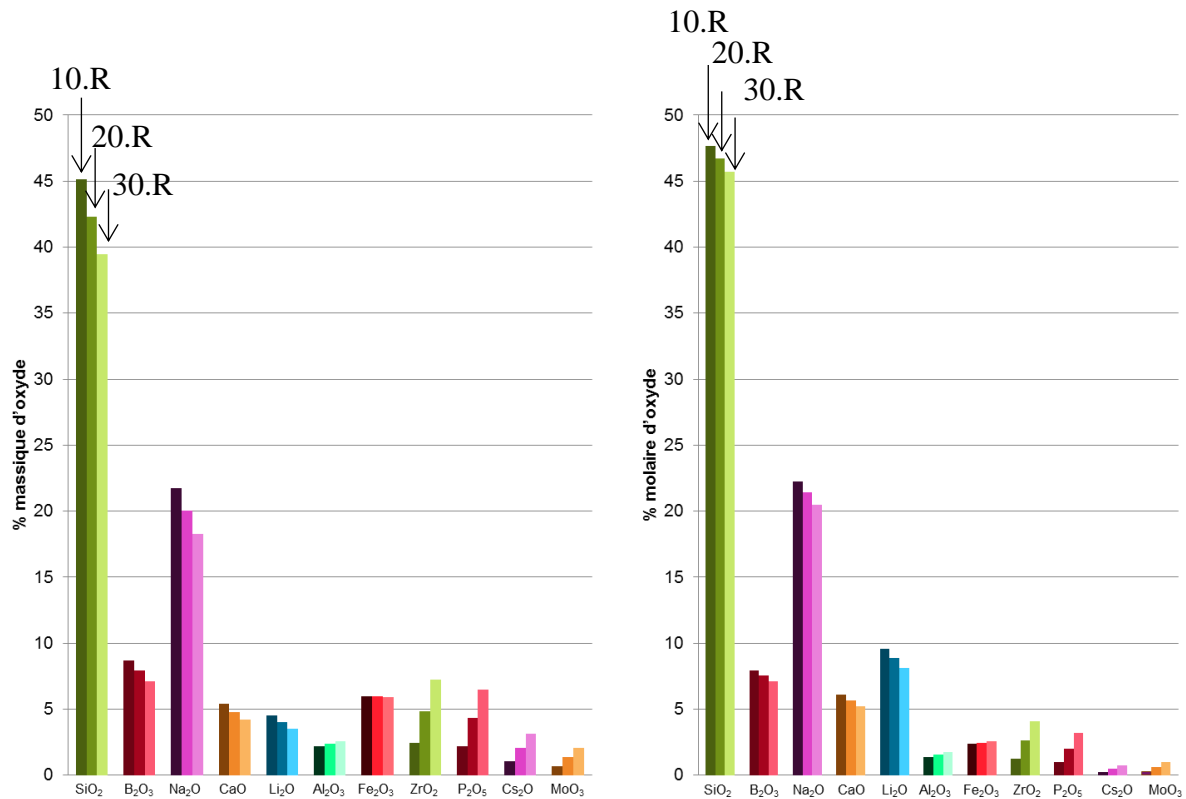


Figure 1 : Compositions des échantillons 10.R, 20.R et 30.R en %mass et %mol d'oxydes.

D'autre part, comme cela a été expliqué dans le Chapitre 1 (§ 2.1.2), **le déchet industriel a une composition très variable**. En effet, on peut considérer que chaque élément peut potentiellement varier entre 0 et 50 %mass de la composition du déchet. Il s'agit donc ici **d'étudier l'influence de cette forte variabilité de composition sur l'incorporation du déchet dans la matrice vitreuse retenue**. La méthode choisie pour rendre compte de la variabilité de composition du déchet a été développée dans le Chapitre 2 (§ 1.2.1). Elle consiste à modifier la composition du déchet à partir de la composition de référence (Tableau 1), soit en supprimant un oxyde  $M_xO_y$  (composition M0) soit en augmentant sa teneur à 50 %mass du déchet (composition M50). Le Tableau 3 résume les compositions réalisées pour les trois séries (pour le détail des compositions, voir Chapitre 2, § 2.1). Pour la série 1, tous les éléments majoritaires du déchet (sauf  $B_2O_3$ , en très faible quantité et variant très peu dans le déchet réel et  $Cs_2O$  qui a déjà été introduit en large excès) ont été testés à des teneurs de 0 et 50 %mass (en plus de la teneur de référence présentée dans le Tableau 1). Du fait des résultats obtenus sur la série 1, les séries 2 et 3 ont été moins développées et se sont focalisées sur les teneurs élevées en  $ZrO_2$  et  $P_2O_5$ .

Tableau 3 : Ensemble des compositions complexes élaborées.

Série 1	10.R	10.Mo0	10.Mo50	10.P0	10.P50	10.Zr0	10.Zr50	10.Fe0	10.Fe50
	10.Si0	10.Si50	10.Na0	10.Na50	10.Al0	10.Al50			
Série 2	20.R	20.P50	20.Zr50						
Série 3	30.R	30.Zr50							

Cette étude débute par la détermination des propriétés thermiques de chaque échantillon trempé, via la mesure de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Pour chaque échantillon, la viscosité est également évaluée de manière très qualitative lors de la coulée sur plaque métallique. Une viscosité trop élevée, mise en évidence par un verre difficile à couler, pourrait être rédhibitoire pour une industrialisation. Dans ce cas, une étude plus précise de la viscosité, pourrait être menée. Dans un deuxième temps, les échantillons sont caractérisés par MEB-EDX et DRX pour en étudier la microstructure et déterminer les éléments qui peuvent limiter l'incorporation du déchet dans la matrice en termes de séparation de phase et de cristallisation.

## 2. Etude des températures de transition vitreuse

Les thermogrammes des échantillons de ce chapitre sont présentés en Annexe 4. Pour chaque échantillon, ils permettent de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Par ailleurs, nous noterons que ces thermogrammes ne mettent pas en évidence d'effets spécifiques marqués associés à une cristallisation lors du chauffage. Cela ne signifie pas que ces cristallisations n'existent pas, celles-ci pouvant être faibles en termes de fraction cristallisée, ou étendues en température, ou associées à un faible effet thermique.

### 2.1. Etude des échantillons de la série 1

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des échantillons trempés de la série 1 (10 % mass de déchet dans 90 % mass d'adjuvant de vitrification) est comprise entre 391 et 427 °C ( $\pm 6$  °C) (Tableau 4). Il convient de noter que tous les échantillons ne sont pas totalement vitreux ; ainsi,  $T_g$  représente ici la température de transition de la partie vitreuse des échantillons. Excepté l'échantillon 10.Na50 qui présente une plus faible température de transition vitreuse (391 °C), les verres ont des  $T_g$  relativement proches, comprises entre 411 et 427 °C. Les  $T_g$  des verres de



la série 1 sont donc toutes nettement inférieures à celle du verre R7T7<sup>1</sup> pour lequel  $T_g$  vaut 515 °C [1]. Cela s'explique par la quantité plus importante d'oxydes modificateurs dans les compositions étudiées ici. En effet, il y a près de deux fois plus d'oxydes alcalins dans les verres de la série 1 que dans le verre R7T7 : 32 %mol en oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans le verre 10.R contre environ 16 %mol d'oxydes alcalins dans le verre R7T7 [2]. Au sein de la série 1, l'influence de la proportion d'alcalins sur  $T_g$  est également visible. En effet, l'augmentation de la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le verre 10.Na50, fait passer la teneur totale en oxydes alcalins à 35,7 %mol et cela se traduit par une diminution significative de  $T_g$  ( $391 \pm 6$  °C). Ce verre avec la proportion la plus riche en oxydes alcalins a la  $T_g$  la plus basse.

Tableau 4 : Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des verres de la série 1.

Composition	10.R	10.Mo0	10.Mo50	10.P0	10.P50	10.Na0	10.Na50	
$T_g (\pm 6 \text{ °C})$	417	420	420	414	427	423	391	
Composition	10.Fe0	10.Fe50	10.Zr0	10.Zr50	10.Si0	10.Si50	10.Al0	10.Al50
$T_g (\pm 6 \text{ °C})$	422	411	415	422	413	424	417	417

## 2.2. Comparaison des trois séries d'échantillons

Les  $T_g$  des échantillons des séries 2 et 3 sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des verres des séries 2 et 3.

	Série 2			Série 3
Composition	20.R	20.P50	20.Zr50	30.R
$T_g (\pm 6 \text{ °C})$	437	476	441	461

### 2.2.1. Influence du taux de déchets

L'influence du taux de déchet sur  $T_g$  est mise en évidence en comparant les  $T_g$  des verres 10.R et 20.R et 30.R : **l'augmentation du taux de déchets cause l'augmentation de  $T_g$** . En effet, celle-ci varie de 417 à 437 °C ( $\pm 6$  °C) entre les échantillons 10.R et 20.R pour s'élever à 461 °C ( $\pm 6$  °C) pour l'échantillon 30.R. Cette évolution pourrait s'expliquer par le fait que lorsque la teneur en déchets augmente, il y a une diminution de la quantité d'oxyde de bore et d'oxydes alcalins (Chapitre 2, § 1.2.1) connus pour leur effet fluidifiant et une augmentation de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  connus pour augmenter la viscosité. Il y a également une diminution de la

<sup>1</sup> Le verre R7T7 est élaboré pour la vitrification de déchets de haute activité à vie longue (composition évoquée dans le Chapitre 1, § 2.1.2).  $T_g$  du verre R7T7 est donnée à titre de comparaison, les déchets et le procédé étant très différents de ceux du projet DEN'N'MELT.

teneur en SiO<sub>2</sub> qui devrait conduire à une diminution de T<sub>g</sub> mais l'effet de la diminution de la teneur en SiO<sub>2</sub> n'est donc pas prépondérant ici.

### 2.2.2. Influence de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La comparaison des échantillons à teneur croissante en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10.P0, 10.P50 et 20.P50) permet d'évaluer l'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la température de transition vitreuse des échantillons, sachant que sa teneur évolue de 0 %mol (10.P0), à 2,25 %mol (10.P50) puis 4,72 %mol (20.P50). Cependant, il convient de rappeler que la démarche pour choisir ces compositions complexes (taux fixe en déchet et variation des quantités d'oxydes au sein de ce déchet), fait qu'entre ces trois compositions, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'est pas le seul oxyde dont la teneur varie. Ainsi, la comparaison de ces échantillons ne permet pas de déterminer précisément l'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'évolution de T<sub>g</sub> mais permet de l'estimer, sachant que celle-ci sera explicitement mise en évidence dans le Chapitre 4 pour la série Px à teneur croissante en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Entre les échantillons 10.P0, 10.P50 et 20.P50, la température de transition vitreuse augmente : 414 °C (± 6°C) pour 10.P0, 427 °C (± 6°C) pour 10.P50, 476 °C (± 6°C) pour 20.P50. Il semble donc que **l'introduction de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans notre système cause une augmentation de T<sub>g</sub>**. L'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la température de transition vitreuse sera discutée plus en détail au travers des résultats obtenus dans le Chapitre 4, où seule la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varie.

### 2.2.3. Influence de la teneur en ZrO<sub>2</sub>

De la même façon, l'évolution de T<sub>g</sub> entre les échantillons 10.Zr0, 10.Zr50 et 20.Zr50 (où ZrO<sub>2</sub> vaut respectivement 0 %mol, 2,58 %mol et 5,42 %mol) donne une tendance sur l'influence de l'ajout de ZrO<sub>2</sub>. D'après nos résultats, **plus la proportion de ZrO<sub>2</sub> augmente dans le verre, plus T<sub>g</sub> augmente** : 415 °C (± 6°C) pour 10.Zr0, 422 °C (± 6°C) pour 10.Zr50, 441 °C (± 6°C) pour 20.Zr50. Ceci est en accord avec la littérature [3–5].

## 3. Caractérisation microstructurale des échantillons

### 3.1. Etude des échantillons de la série 1

Comme cela est résumé dans le Tableau 3, en plus de la composition du déchet de référence, les teneurs de tous les oxydes présents dans le déchet ont été modifiées, excepté Cs<sub>2</sub>O, qui a déjà été introduit en large excès (Chapitre 2, § 1.2.1) et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la quantité est très faible et varie peu dans les déchets de démantèlement analysés. Ainsi, les oxydes dont les teneurs ont été modifiées sont SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub> (les compositions sont

détaillées dans le Chapitre 2, § 1.2.1). Dans cette partie, la composition 10.Mo50 va d'abord être analysée, suivie des autres compositions de la série 1. Pour chaque échantillon, deux refroidissements sont étudiés : une trempe et un refroidissement lent à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (cf Chapitre 2, § 2.1).

### 3.1.1. Etude de l'échantillon enrichi en $\text{MoO}_3$ (10.Mo50)

Parmi les échantillons de la série 1, seule la composition 10.Mo50 présente des hétérogénéités aussi bien après trempe qu'après refroidissement lent. Les échantillons trempés et refroidis lentement sont présentés en Figure 2. L'échantillon trempé est transparent, de couleur marron en raison de la présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'échantillon refroidi lentement est opaque, ce qui traduit la présence d'hétérogénéités. En outre, des phases séparées blanches sont visibles à sa surface.

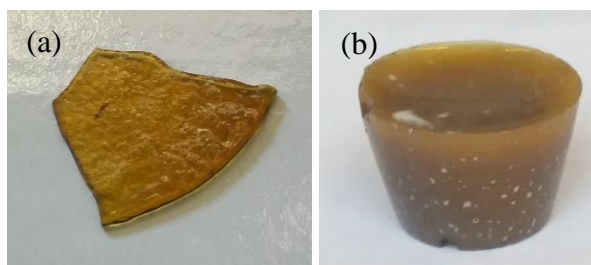


Figure 2 : (a) échantillon 10.Mo50<sub>Tr</sub>, (b) échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub>.

Pour cette composition, la teneur en  $\text{MoO}_3$  s'élève à 5 % mass soit 2,22 % mol. La composition détaillée de cet échantillon est rappelée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition nominale de l'échantillon 10.Mo50 en %mass et %mol d'oxydes.

		$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{MoO}_3$
10.Mo50	%mass	44,25	8,63	21,48	5,40	4,50	2,01	5,71	1,30	1,16	0,56	<b>5,00</b>
	%mol	47,07	7,93	22,15	6,15	9,62	1,26	2,28	0,67	0,52	0,13	<b>2,22</b>

#### 3.1.1.1. Echantillon trempé : 10.Mo50<sub>Tr</sub>

L'échantillon 10.Mo50<sub>Tr</sub> ne présente pas de phase cristalline détectée par DRX (Figure 3). Cependant, les analyses MEB montrent qu'au cœur de l'échantillon, des phases séparées de taille nanométrique sont observables (Figure 4 (a)). Ces phases ne sont pas visibles sur les bords de l'échantillon (Figure 4 (b)), soit car elles n'existent pas sur cette partie de l'échantillon, soit car elles ne sont pas visibles à l'échelle du MEB. Cela suggère que ces phases n'étaient pas présentes dans la fonte et se sont formées lors du refroidissement de la fonte au-dessous de  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c'est-à-dire au cours de la trempe). Par ailleurs, le contraste clair de ces hétérogénéités sur les clichés MEB en électrons rétro-diffusés (Figure 4 (a)) montre que, comparées à la

matrice vitreuse, ces phases contiennent des éléments lourds. Au vu de la taille des domaines ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ), il n'est cependant pas possible de réaliser une analyse chimique par EDX de ces hétérogénéités. L'hypothèse la plus probable est que ces hétérogénéités correspondent à des phases molybdates en raison de la teneur en  $\text{MoO}_3$  relativement élevée (5 % mol), le molybdène étant par ailleurs l'élément avec le numéro atomique le plus important dans cet échantillon ( $Z=42$ ). Cette hypothèse est appuyée par l'étude du même échantillon refroidi lentement 10.Mo50<sub>RL</sub> (voir § 3.1.1.2 ci-dessous) où les espèces qui cristallisent sont les phases molybdates  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CsLiMoO}_4$ . L'absence de raies sur le diagramme DRX (Figure 3), malgré la densité importante d'hétérogénéités riches en molybdène visible sur le cliché MEB (Figure 4) suggère que, lors de la trempe, seuls ont été figés les prémices de la démixtion d'une phase riche en molybdène ne contenant pas de cristaux en quantité et taille suffisantes pour être détectés par DRX du fait du refroidissement rapide bloquant les phénomènes de croissance.

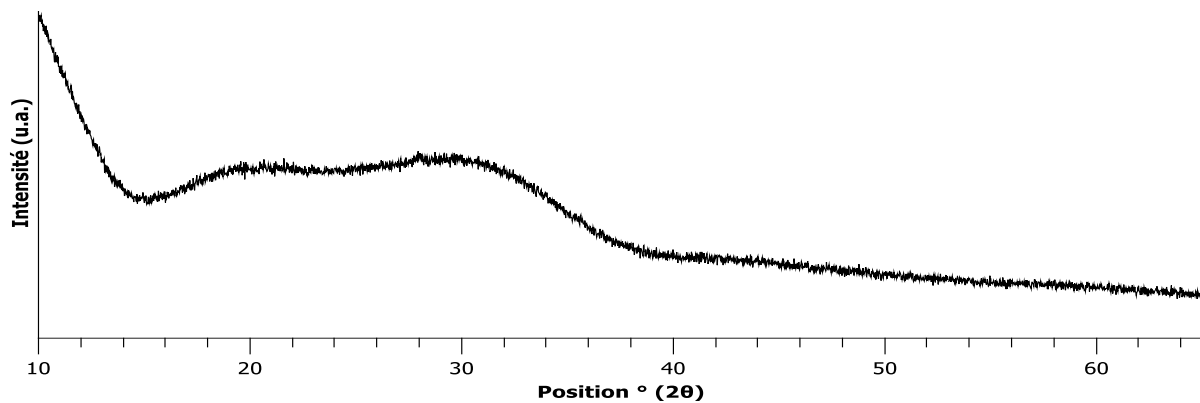


Figure 3 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon trempé 10.Mo50<sub>Tr</sub> obtenu après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

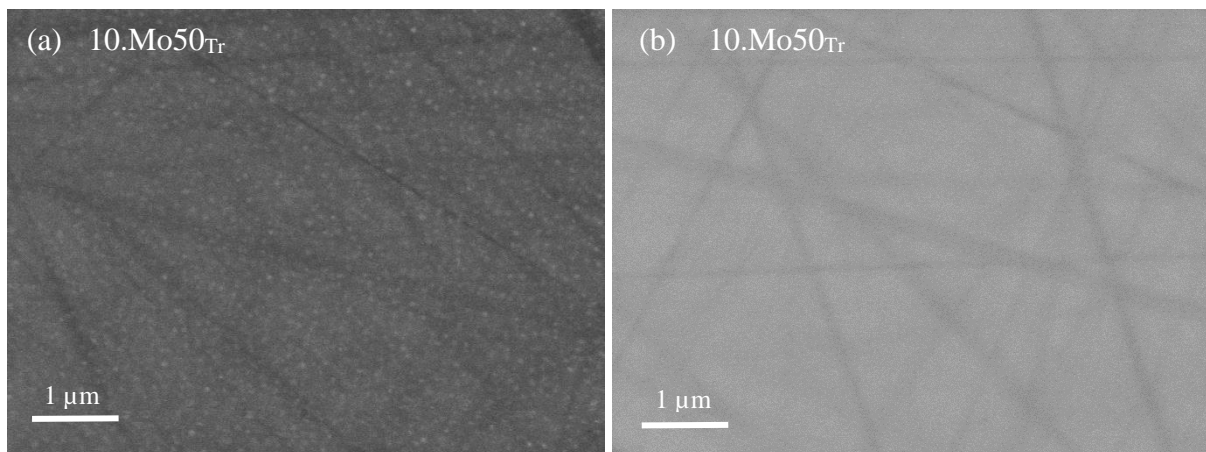


Figure 4 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon trempé 10.Mo50<sub>Tr</sub> (a) : cœur de l'échantillon, (b) : bord de l'échantillon. Les traits plus foncés sont dus aux rayures de polissage.

### 3.1.1.2. Echantillon refroidi lentement : 10.Mo50<sub>RL</sub>

A la différence de l'échantillon trempé, plusieurs phases sont observées en DRX pour l'échantillon refroidi lentement 10.Mo50<sub>RL</sub> :  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (cubique, phase basse température BT), Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O qui provient de l'hydratation de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et CsLiMoO<sub>4</sub><sup>2</sup> (Figure 5). Par ailleurs, les pics peu intenses et larges à 17,5 et 21,7 ° (★, Figure 5) pourraient être attribués à une faible quantité de phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (type hexagonale) haute température (HT) donc métastable à température ambiante. Ceci est discuté dans le Chapitre 5 (§ 1.3.2.1).

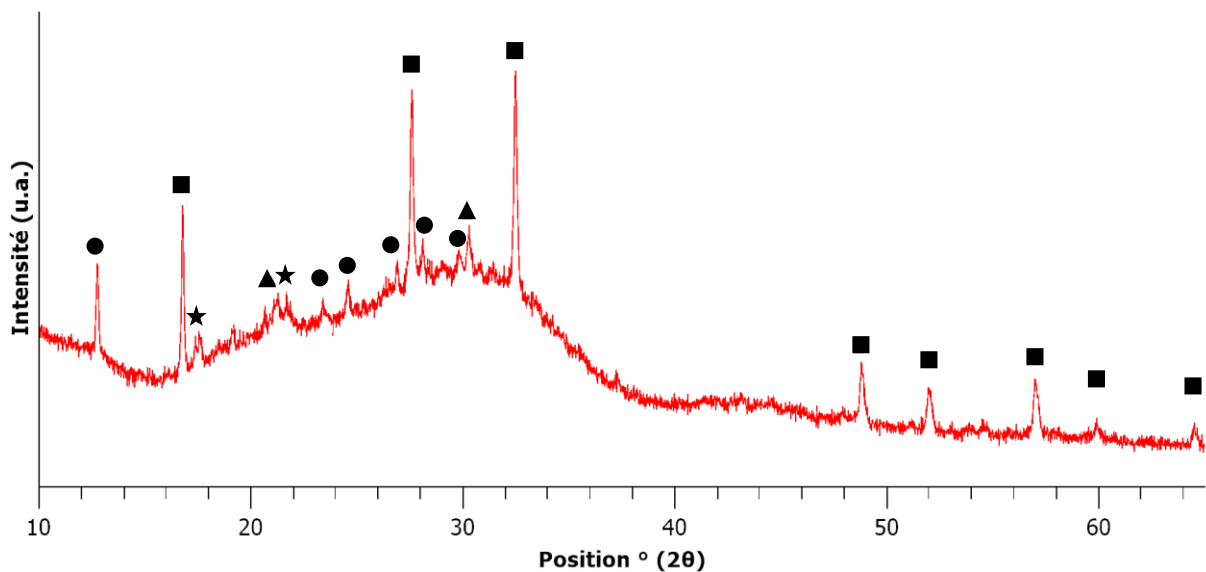


Figure 5 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C. ■ :  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (00-012-0773), ● : Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (00-034-0076), ▲ : CsLiMoO<sub>4</sub> (00-038-1238), ★ : Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(HT) (04-017-4237).

D'après l'analyse MEB, on observe de nombreuses hétérogénéités sphériques et de tailles très variables (de quelques centaines de nanomètres à environ 100  $\mu$ m, Figure 6 (a), (b)). Le fait que ces hétérogénéités soient sphériques suggère fortement l'existence d'une séparation de phase liquide-liquide dans la fonte ou au cours du refroidissement préalable à la cristallisation au sein de ces particules enrichies en molybdène. Le fait que l'environnement des plus grosses hétérogénéités paraît exempt de petites particules sur plusieurs  $\mu$ m (zones sombres sur la Figure 6 (b), (c)) peut s'expliquer par un phénomène d'agglomération des particules pour diminuer leur énergie de surface (de type mûrissement d'Ostwald) au cours du refroidissement du liquide : les particules sphériques formées les premières se « nourrissent » des nouvelles

<sup>2</sup> La présence de cette phase a été vérifiée par deux méthodes. Tout d'abord, lors de la première fusion de l'échantillon 10.Mo50, une phase blanche séparée est obtenue à la coulée. Cette phase a été prélevée lors d'une seconde élaboration de 10.Mo50 et analysée en DRX. L'analyse DRX montre bien la cristallisation de la phase CsLiMoO<sub>4</sub>. Par ailleurs, une analyse microsonde a été réalisée sur la surface inférieure de l'échantillon refroidi lentement sur des hétérogénéités de taille importante et montre que les teneurs en Cs<sub>2</sub>O et MoO<sub>3</sub> sont cohérentes avec celle de la phase CsLiMoO<sub>4</sub>. Ces analyses sont détaillées en Annexe 5.

particules apparaissant dans leur voisinage au cours du refroidissement. L'analyse EDX réalisée pour les phases séparées de taille significative (supérieure à 10  $\mu\text{m}$ ) montre que celles-ci sont enrichies en Mo, Na et Cs. Ces phases renferment probablement également du lithium - qui aurait « suivi » les autres alcalins (Na et Cs) lors de la démixtion étant donné que les ions  $\text{Li}^+$  sont à la fois les ions plus mobiles et ceux qui ont la force de champ la plus élevée (forte tendance à se séparer du réseau silicaté) - mais le lithium n'est pas détectable par EDX. Concernant la distribution des phases molybdates au sein des particules sphériques, l'étude des clichés MEB en électrons rétrodiffusés réalisée sur des particules de plusieurs dizaines de microns (Figure 6 (c)) montre clairement la présence de zones plus claires (de l'ordre du micron) enrichies en Cs (déterminé par MEB-EDX). Elles sont vraisemblablement attribuables à la phase  $\text{CsLiMoO}_4$  tandis que le reste de l'hétérogénéité apparaissant en gris correspondrait aux phases de molybdates de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Etant donné que la température de cristallisation de  $\text{CsLiMoO}_4$  pur (860 °C) [6] est nettement plus élevée que celle de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  pur (688 °C), il est fort probable qu'au cours du refroidissement, les cristaux de  $\text{CsLiMoO}_4$  se forment en premier au sein de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  encore fondu dans les gouttelettes, puis que  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  cristallise dans un deuxième temps au cours du refroidissement en englobant les cristaux de  $\text{CsLiMoO}_4$  déjà formés.

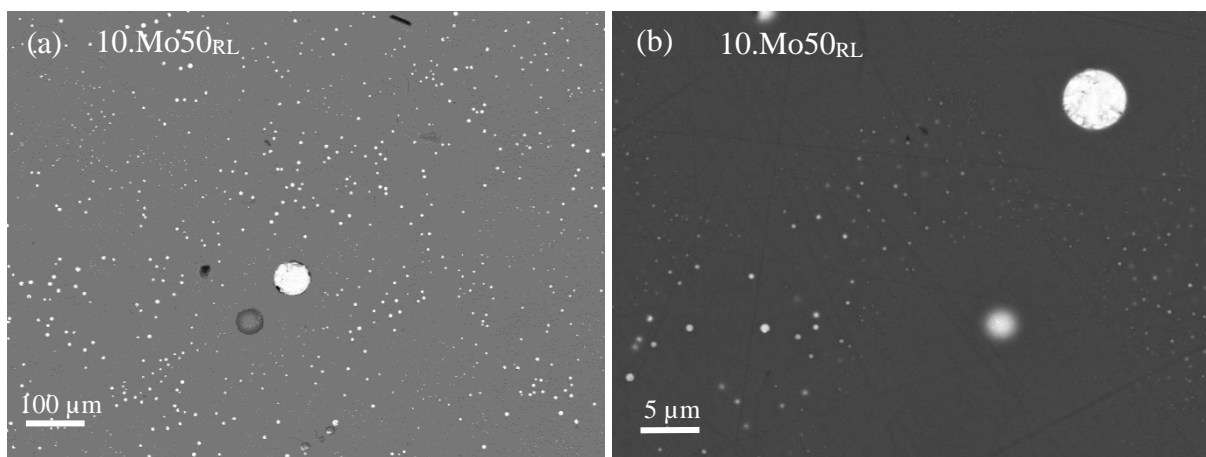


Figure 6 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

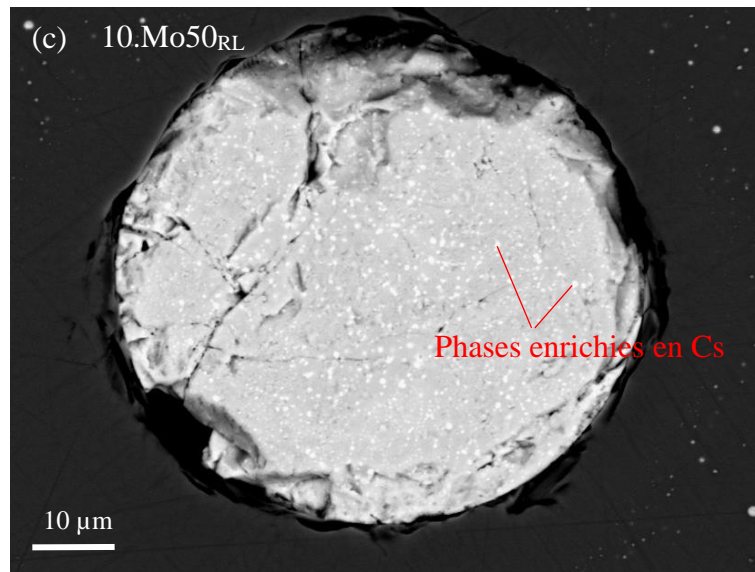


Figure 6 (suite) : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.1.2. Etude des autres échantillons de la série 1

Les autres échantillons de la série 1 ont tous un aspect similaire. La Figure 7 présente l'exemple des échantillons trempés et refroidis lentement pour la composition 10.R. Les échantillons sont transparents et de couleur marron en raison de la présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

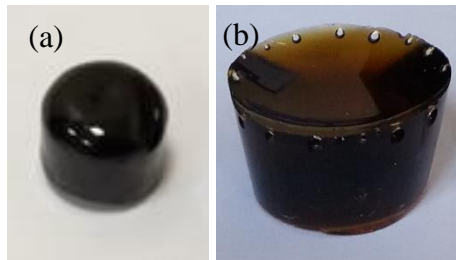


Figure 7 : (a) échantillon 10.R<sub>T</sub>, trempé (coulé sous forme de cylindre), (b) échantillon refroidi lentement 10.R<sub>RL</sub>.

Pour les autres échantillons de la série, les échantillons refroidis lentement sont apparus homogènes à l'échelle du MEB et de la DRX. Nous en avons donc conclu que pour toutes ces compositions homogènes en refroidissement lent, la fonte est également homogène. Pour exemple, en Figure 8 sont présentés les diagrammes DRX des échantillons refroidis lentement 10.R<sub>RL</sub>, 10.Zr50<sub>RL</sub>, 10.Fe50<sub>RL</sub>, 10.P50<sub>RL</sub>, 10.Si50<sub>RL</sub>, 10.Na50<sub>RL</sub> et 10.Al50<sub>RL</sub>. Il n'y a pas de cristallisation mise en évidence par ces diagrammes. La Figure 9 présente un exemple type de clichés réalisés sur ces échantillons. Ainsi, on considèrera que ces échantillons sont homogènes.

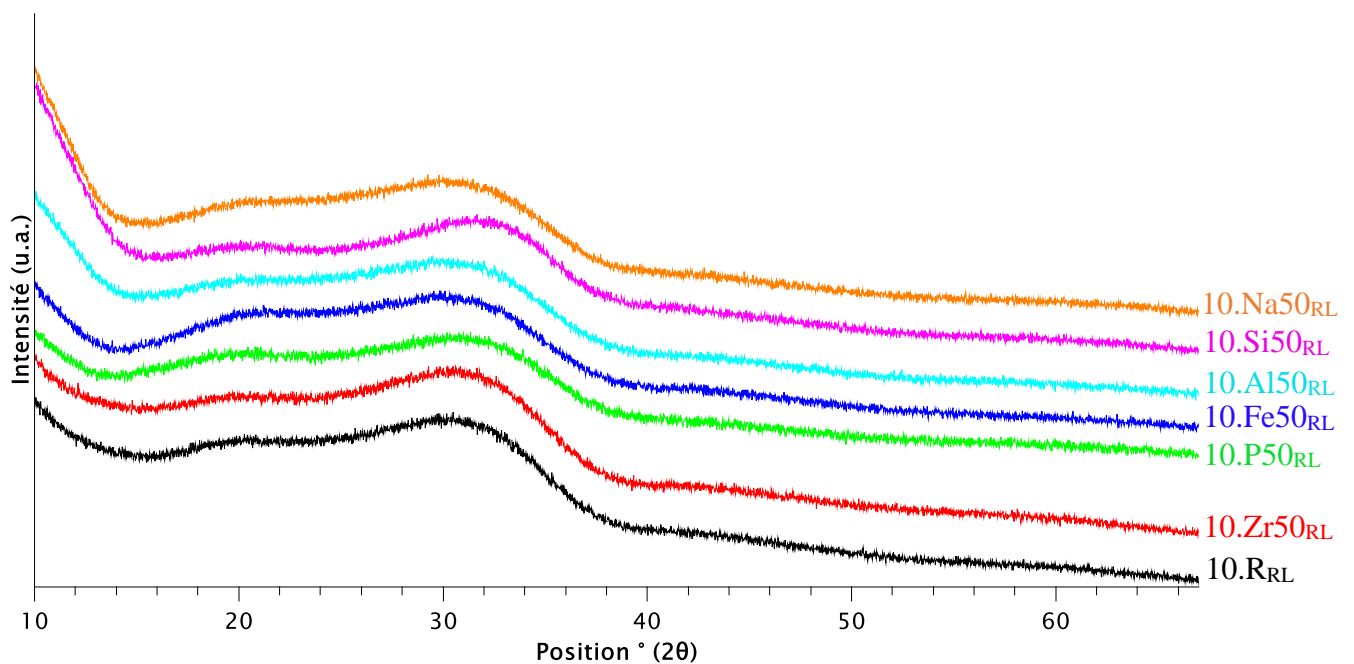


Figure 8 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons 10.R<sub>RL</sub>, 10.Zr<sub>50RL</sub>, 10.P<sub>50RL</sub>, 10.Fe<sub>50RL</sub>, 10.Al<sub>50RL</sub>, 10.Si<sub>50RL</sub>, 10.Na<sub>50RL</sub> refroidis lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

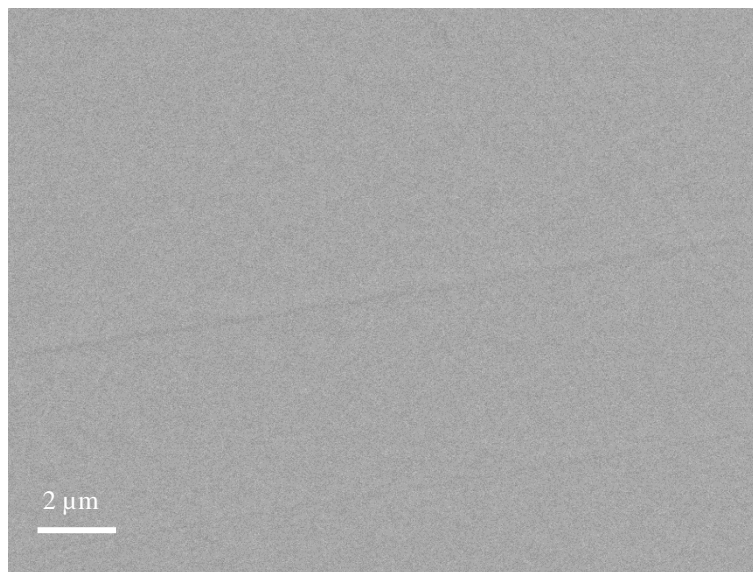


Figure 9 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 10.P<sub>50RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.1.3. Discussion sur les échantillons de la série 1

#### 3.1.3.1. Bilan de la série 1

L'étude de cette série 1 a tout d'abord mis en évidence qu'à 10 % mass de déchets et 90 % mass d'adjuvant de vitrification, **l'incorporation du déchet de référence** (composition rappelée dans le Tableau 1) donne **un verre homogène**, tant lors de la trempe que du refroidissement lent (composition 10.R). Par ailleurs, la variation des quantités des oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,



SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (borne à 0 et 50 % mass de chacun de ces oxydes dans le déchet) conduit également à des verres homogènes après trempe et refroidissement lent. Seul l'oxyde de molybdène, ajouté à 50 % mass dans le déchet (échantillon 10.Mo50), conduit à de la séparation de phase et de la cristallisation. Bien que ces hétérogénéités ne semblent pas exister dans la fonte (le bord de l'échantillon trempé est homogène à l'échelle du MEB, Figure 4 (b)), la démixtion au sein de la fonte doit apparaître très rapidement au cours de la trempe et se développer très largement au cours du refroidissement contrôlé, avec une microstructure finale résultant à la fois d'un phénomène de mûrissement et de cristallisations multiples de phases molybdates au sein des gouttelettes. L'étude de l'échantillon refroidi lentement (10.Mo50<sub>RL</sub>) montre que les phases susceptibles de se former dans le colis après refroidissement sont **Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>** (qui s'hydrate à l'air pour donner Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) et **CsLiMoO<sub>4</sub>**.

Ce taux d'incorporation de 10 % mass de déchets correspond à celui envisagé par le CEA pour le procédé INCAN MELTER. Les résultats recueillis sur cette première série montrent donc que **ce taux de déchets permet d'incorporer de façon homogène au sein de la matrice vitreuse des déchets de composition très variable même après refroidissement lent. C'est seulement dans le cas où la teneur en MoO<sub>3</sub> est fortement augmentée (échantillon 10.Mo50) que des hétérogénéités sont observées (démixtion suivie de cristallisation de molybdates pouvant contenir du césium) aussi bien après trempe qu'après refroidissement lent. Cependant, notons que pour toutes les compositions étudiées (y compris celle enrichie en MoO<sub>3</sub>), la fonte à 1100 °C est homogène (au moins à l'échelle du MEB pour la composition enrichie en MoO<sub>3</sub>). Ces résultats sont particulièrement intéressants pour l'application industrielle.**

### 3.1.3.2. Quantification de la distribution du césium

Le Cs peut s'incorporer dans des phases molybdates. Comme il s'agit de l'élément radioactif du déchet, il est important d'évaluer la proportion de Cs<sub>2</sub>O qui cristallise dans ces phases. Pour cela, une étude quantitative a été réalisée.

#### 3.1.3.2.1. Proportion de phases molybdates cristallisées

L'étude de la distribution du césium a été réalisée sur l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> pour lequel une forte démixtion au cours du refroidissement de la fonte suivie de la cristallisation de phases molybdates a été mise en évidence (les calculs sont détaillés en Annexe 6). La première étape consiste à déterminer la proportion de phase séparée au sein de cet échantillon. Pour cela, la proportion surfacique cristallisée a été estimée par analyse d'images MEB-EDX, à 3 % ± 1, à partir d'une mosaïque de clichés (560 clichés) faites à un grandissement de 2000 (taille de chaque image : 40 μm x 50 μm). L'erreur sur la mesure est importante (estimée à ± 1), car

l'échantillon présente des phases nanoscopiques (Figure 6 (b)), dont la quantité peut être sous-estimée par analyse d'images MEB. La distribution des cristaux au sein des verres cristallisés et la forme de ces cristaux étant homogène et isotrope, les fractions surfaciques ainsi déterminées sont supposées équivalentes aux fractions volumiques [7]. Ainsi, il y a environ  $3 \text{ \% vol} \pm 1$  de phases séparées dans l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub>. Pour en déduire la proportion massique, il faut pondérer avec la densité selon la formule :

$$\%mass(\text{phase } i) = \frac{\%vol(\text{phase } i) \times d(i)}{\sum_1^n \%vol(\text{phase } i) \times d(i)}$$

avec  $d(i)$  : densité de la phase  $i$ , dans un ensemble de  $n$  phases.

D'après les données DRX, les deux phases majoritaires sont  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Sachant que cette dernière résulte de l'hydratation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et que la phase  $\text{CsLiMoO}_4$  est minoritaire par rapport aux deux autres phases, nous ferons donc l'approximation que toutes les phases cristallines en présence ont les caractéristiques de la phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ . Concernant la densité de la matrice vitreuse, une valeur moyenne de 2,5 a été choisie, par comparaison avec la densité de différents verres de composition proche issue de la base de données du CEA. Ainsi, en utilisant la formule précédente, **la proportion de phase molybdate cristallisée correspondrait à  $4 \pm 2 \text{ \% mass}$ .**

La fraction molaire de phase séparée et de matrice vitreuse est donnée par la formule :

$$\%mol(\text{phase } i) = \frac{\%mass(\text{phase } i) / M(i)}{\sum_1^n \%mass(\text{phase } i) / M(i)}$$

avec  $M(i)$  : masse molaire de la phase  $i$  (calculée pour une mole de composé).

Pour calculer les fractions molaires, nous considérons comme précédemment que la phase séparée a les caractéristiques de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (masse molaire de  $103 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ramené à une mole de composé). Cela ne provoque qu'une très faible erreur sur le résultat car cette phase est très majoritaire. La masse molaire de la matrice vitreuse de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> est calculée à partir des données de microsonde. Elle vaut  $63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cela conduit à une estimation de  $3 \pm 1 \text{ \% mol}$  de phases molybdates cristallisées. Si tout  $\text{MoO}_3$  cristallisait, la teneur maximale en phases molybdates cristallisées serait de  $4,44 \text{ \% mol}^3$ . Ainsi, il semble qu'une forte proportion de  $\text{MoO}_3$  cristallise. Ce résultat devrait indiquer que le verre résiduel est pauvre en  $\text{MoO}_3$  (autour de  $0,7 \text{ \% mol}$ ), cependant la fraction mesurée par microsonde est bien supérieure

---

<sup>3</sup> 1 % mol de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  correspond à 0,5 % mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 0,5 % mol de  $\text{MoO}_3$ . De même 1 % mol de  $\text{CsLiMoO}_4$  correspond à 0,25 % mol de  $\text{Cs}_2\text{O}$  + 0,25 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  + 0,5 % mol de  $\text{MoO}_3$ . Ainsi, la quantité maximale de phase cristallisée correspond à 2 fois la quantité de  $\text{MoO}_3$  introduite dans 10.Mo50 soit  $2 \times 2,22 = 4,44 \text{ \% mol}$ .

(1,53 % mol, voir Annexe 6, Tableau A6.1). Cela est attribué au fait que l'analyse microsonde du verre résiduel mesure également une proportion significative de phases molybdates nanoscopiques.

#### 3.1.3.2.2. Distribution du césium

Pour déterminer la distribution du césium, les fractions molaires sont pondérées par le pourcentage molaire de  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans chacune des phases (déterminé par MEB-EDX pour les phases molybdates séparées et par microsonde pour la matrice vitreuse, voir Annexe 6, Tableaux A6.1 et A6.2).

Ces analyses montrent **qu'entre 17 et 45 % mol du  $\text{Cs}_2\text{O}$  introduit au départ migrerait dans les phases séparées** (voir Annexe 6 pour le détail du calcul). La fourchette de cette estimation peut paraître large mais elle se justifie au vu de l'erreur sur la détermination de la proportion surfacique de phases séparées cristallisées et de la faible concentration de césium considérée ici (0,126 % mol de  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans l'échantillon). Cela permet toutefois de montrer qu'une quantité significative de Cs migre dans la phase séparée (démixtion) et se retrouve au sein de la phase cristallisée  $\text{CsLiMoO}_4$ .

#### 3.1.3.3. Discussion sur la nature des phases molybdates observées

La cristallisation de la phase  $\text{CsLiMoO}_4$  n'a été que peu reportée dans la littérature sur les verres nucléaires. Ceci peut s'expliquer par le fait que peu d'études se focalisent sur des systèmes complexes contenant conjointement  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$ . On la retrouve toutefois dans l'étude de Morgan et al. [8] portant sur la formation de « yellow phases » pour la composition 61,1  $\text{SiO}_2$  – 19,3  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 10,7  $\text{Na}_2\text{O}$  – 8,9  $\text{Li}_2\text{O}$  avec un taux de  $\text{Cs}_2\text{O}$  de 0,3 % mol et de  $\text{MoO}_3$  de 0,8 % mol dans un échantillon trempé. D'autres systèmes à alcalins mixtes contenant du césium ont cependant été étudiés. Ainsi, quelques études ont été réalisées sur des systèmes à alcalins mixtes  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{O}$ . Elles montrent que, dans ce type de système, la phase cristalline majoritaire contenant du Cs est  $\text{CsNaMoO}_4$  pour des échantillons trempés ou refroidis lentement [9,10]. Par exemple, celle-ci est obtenue par Kroeker et al. [10] pour le système 62,23  $\text{SiO}_2$  – 16,57  $\text{B}_2\text{O}_3$  – (19,20-x)  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,00  $\text{MoO}_3$  – x  $\text{Cs}_2\text{O}$  (x = 1, 2, 3) (% mol), les échantillons étant refroidis lentement dans ce cas. Au vu de la proportion élevée en  $\text{Na}_2\text{O}$  dans notre système (22,15 % mol), cette phase aurait pu se former. Le fait qu'elle ne soit pas observée en DRX et en EDX suggère que la phase  $\text{CsLiMoO}_4$  est préférentiellement formée par rapport aux autres phases contenant du Cs qui pourraient exister.

Par ailleurs, on peut également se demander si du césium s'intègre en cours de cristallisation dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Les paramètres de maille de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  formée dans

l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> sont en effet supérieurs à ceux de la phase pure ( $a = b = c = 9,122 \pm 0,001 \text{ \AA}$  d'après les résultats de l'affinement de LeBail pour  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  dans l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> et  $a = b = c = 9,109 \text{ \AA}$  pour la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  pure [11]). Il est donc possible que du césium (plus gros que le sodium) s'incorpore dans la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et conduise à une dilatation de la maille.

D'autre part, il convient de noter que la phase  $\text{CaMoO}_4$  n'est pas observée ici. Or, différentes études sur des verres borosilicatés ont mis en évidence que cette phase se forme préférentiellement comparé à la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [12–14]. Par exemple, dans les travaux de Brehault et al. [12], pour un verre de composition  $58,44 \text{ SiO}_2 - 15,47 \text{ B}_2\text{O}_3 - 12,28 \text{ Na}_2\text{O} - 3,72 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,15 \text{ Gd}_2\text{O}_3 - 5 \text{ CaO} - 5 \text{ MoO}_3$ ,  $\text{CaMoO}_4$  est la seule phase molybdate qui se forme. La différence entre les résultats observés ici et ceux de la littérature peut s'expliquer par les conclusions de Caurant et al. [14,15] : la formation de phase  $\text{CaMoO}_4$  comparé à celle de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est plus importante dans les systèmes contenant plus de bore, ou plus précisément avec un rapport  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  plus élevé, car le sodium compense préférentiellement les unités  $\text{BO}_4^-$ . Dans un système borosilicaté sodo-calcique, seule la phase  $\text{CaMoO}_4$  cristallise lorsque la quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est proche ou supérieure à celle de  $\text{Na}_2\text{O}$ , seul alcalin présent [2]. De même, la formation de  $\text{CaMoO}_4$  est favorisée au détriment de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  lorsque la quantité de  $\text{CaO}$  augmente [2]. Dans notre système,  $\text{Na}_2\text{O}$  est en quantité très supérieure comparé à  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$  (pour la composition 10.Mo50,  $[\text{Na}_2\text{O}] = 22,15 \text{ \%mol}$ ,  $[\text{B}_2\text{O}_3] = 7,93 \text{ \%mol}$  et  $[\text{CaO}] = 6,15 \text{ \%mol}$ ). Cela peut expliquer pourquoi on n'observe pas la phase  $\text{CaMoO}_4$  dans notre système.

Enfin, les analyses MEB-EDX et microsonde montrent que le phosphore est également présent dans la phase séparée où cristallisent les molybdates de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub>, en quantité plus importante que dans le verre résiduel (0,80 % mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans les phases séparées contre 0,52 % mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le verre résiduel, voir Annexe 6, Tableaux A6.1 et A6.2). Cela suggère que le phosphore est vraisemblablement présent au sein de la fonte dans les mêmes zones dépolymérisées du réseau silicaté (sous forme d'entités orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  isolées, voir Chapitre 4) que les entités molybdates  $\text{MoO}_4^{2-}$  et se sépare en même temps que le molybdène au sein des gouttelettes. Cette tendance sera discutée dans le Chapitre 5 lorsque nous aborderons le cas des compositions simplifiées renfermant à la fois du molybdène et du phosphore. Dans ce chapitre, il n'a pas été identifié de phases où le phosphore se localiserait préférentiellement.

### 3.2. Etude des échantillons de la série 2

Dans un deuxième temps, le taux de déchet a été augmenté à 20 %mass. A ce taux d'incorporation, tous les oxydes n'ont pas été testé comme cela a été fait pour la série 1. En

plus de la composition contenant le déchet de référence (20.R) nous avons choisi de nous concentrer sur des oxydes contenus seulement dans le déchet, à savoir  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZrO}_2$ .  $\text{Cs}_2\text{O}$  ayant déjà été surestimé d'un facteur 10 dans le déchet de référence, il n'a pas été retenu pour cette nouvelle série. De même,  $\text{MoO}_3$  ayant montré qu'il pouvait mener à des séparations de phases et des cristallisations dès un taux d'incorporation de 10 %mass de déchet, il n'a pas été retenu non plus. Nous avons donc étudié spécifiquement  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZrO}_2$ . En outre, les cations  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{P}^{5+}$  dans le système étudié ici ont une force de champ élevée et sont susceptibles de se séparer du réseau silicaté en conduisant à de la séparation de phase et à de la cristallisation. Ainsi les oxydes  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  ont été augmentés jusqu'à 50 %mass dans le déchet. Dans la série renfermant 20 %mass de déchets, trois compositions ont ainsi été réalisées : 20.R, 20.Zr50 et 20.P50. Comme précédemment les échantillons ont été trempés et refroidis lentement puis caractérisés par DRX et MEB-EDX.

### 3.2.1. Etude des échantillons contenant le déchet de référence (20.R) et enrichi en $\text{ZrO}_2$ (20.Zr50)

Les échantillons 20.R et 20.Zr50 ( $[\text{ZrO}_2] = 10,0$  %mass soit 5,42 %mol) trempés et refroidis lentement sont présentés en Figure 10. Ils sont transparents et de couleur marron.

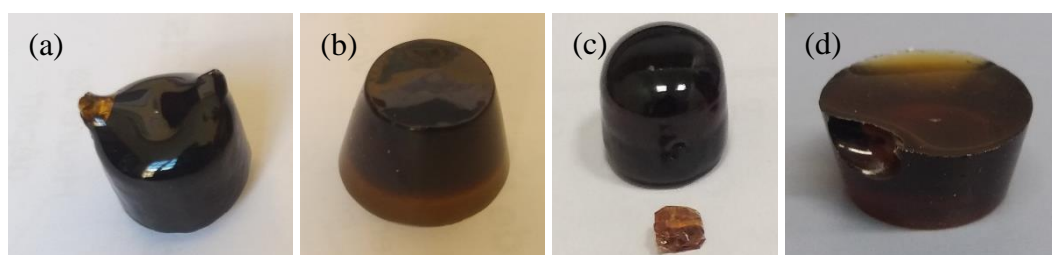


Figure 10 : (a) échantillon 20.R<sub>T</sub> trempé (coulé sous forme de cylindre), (b) échantillon refroidi lentement 20.R<sub>RL</sub>, (c) échantillon 20.Zr50<sub>T</sub> trempé (coulé sous forme de cylindre), (d) échantillon refroidi lentement 20.Zr50<sub>RL</sub>.

Comme précédemment, les analyses MEB et DRX des échantillons refroidis lentement n'ont pas montré de cristallisation ou de séparation de phase pour ces compositions. Ainsi, il en a été déduit que la fonte était homogène. La Figure 11 présente les diagrammes DRX des échantillons 20.R<sub>RL</sub> et 20.Zr50<sub>RL</sub> et la Figure 12 présente un cliché MEB de l'échantillon 20.R<sub>RL</sub>, représentatif du faciès des échantillons. Cela montre donc que l'ajout de 20 %mass de déchets en augmentant ou non la proportion de  $\text{ZrO}_2$  en leur sein conduit à une parfaite solubilisation de ces derniers au sein de la matrice vitreuse.

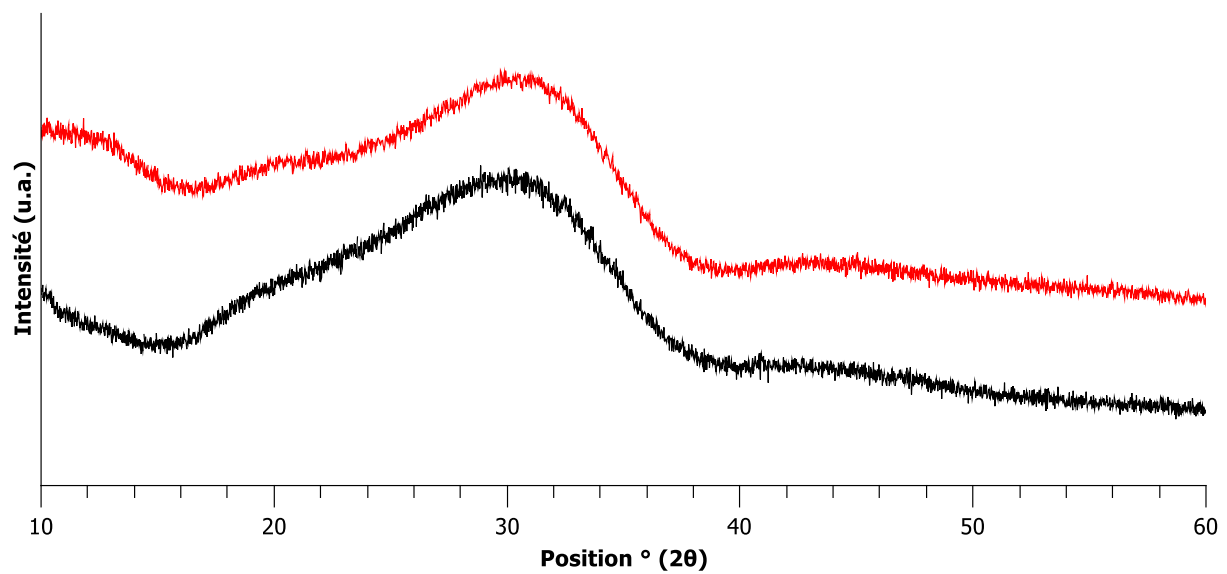


Figure 11 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons 20.R<sub>RL</sub>, 20.Zr50<sub>RL</sub> refroidis lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

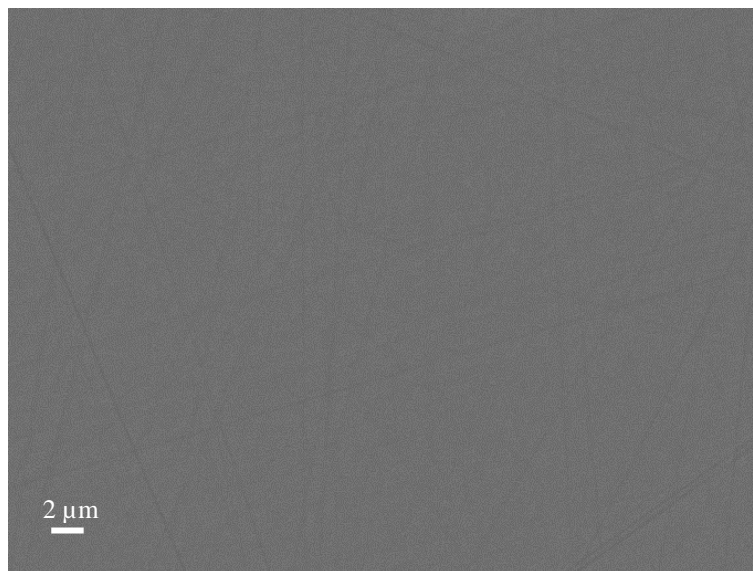


Figure 12 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 20.R<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.2.2. Etude de l'échantillon enrichi en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20.P50)

Dans cette composition, pour laquelle 20 % mass de déchet enrichi en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été introduit, la teneur totale en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est alors de 10 % mass soit 4,73 % mol. Les échantillons sont présentés en Figure 13. L'échantillon 20.P50<sub>Tr</sub> est translucide, alors que l'échantillon 20.P50<sub>RL</sub> est opaque. Ils sont tous les deux de couleur marron.

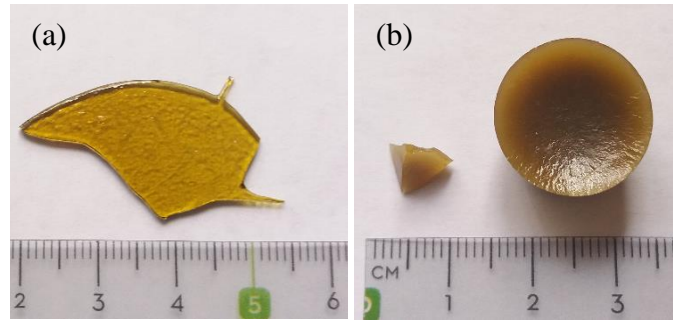


Figure 13 : (a) échantillon 20.P50<sub>Tr</sub> trempé (écrasé sur plaque), (b) échantillon refroidi lentement 20.P50<sub>RL</sub>.

La composition complète de l'échantillon est rappelée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition nominale de l'échantillon 20.P50 en %mass et %mol d'oxydes.

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>
20.P50	%mass	40,90	7,80	19,58	4,80	4,00	2,10	5,53	3,09	<b>10,00</b>	1,33	0,87
	%mol	45,70	7,52	21,21	5,75	8,99	1,38	2,33	1,68	<b>4,73</b>	0,32	0,40

### 3.2.2.1. Echantillon trempé 20.P50<sub>Tr</sub>

L'analyse MEB de cet échantillon montre une séparation de phase nanoscopique (de taille inférieure à 100 nm) (Figure 14), comme c'était le cas pour l'échantillon riche en MoO<sub>3</sub> de la série 1 (Figure 4). La forme sphérique des phases séparées suggère encore ici qu'elles résultent d'un phénomène de démixtion dans l'état liquide. Les analyses DRX ont permis de mettre en évidence la cristallisation de deux phases phosphates : NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> (Figure 15).

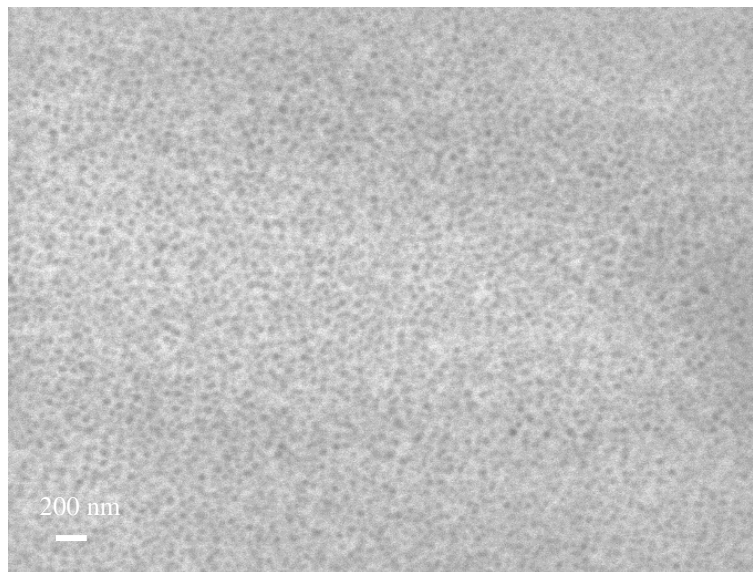


Figure 14 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon trempé 20.P50<sub>Tr</sub>.

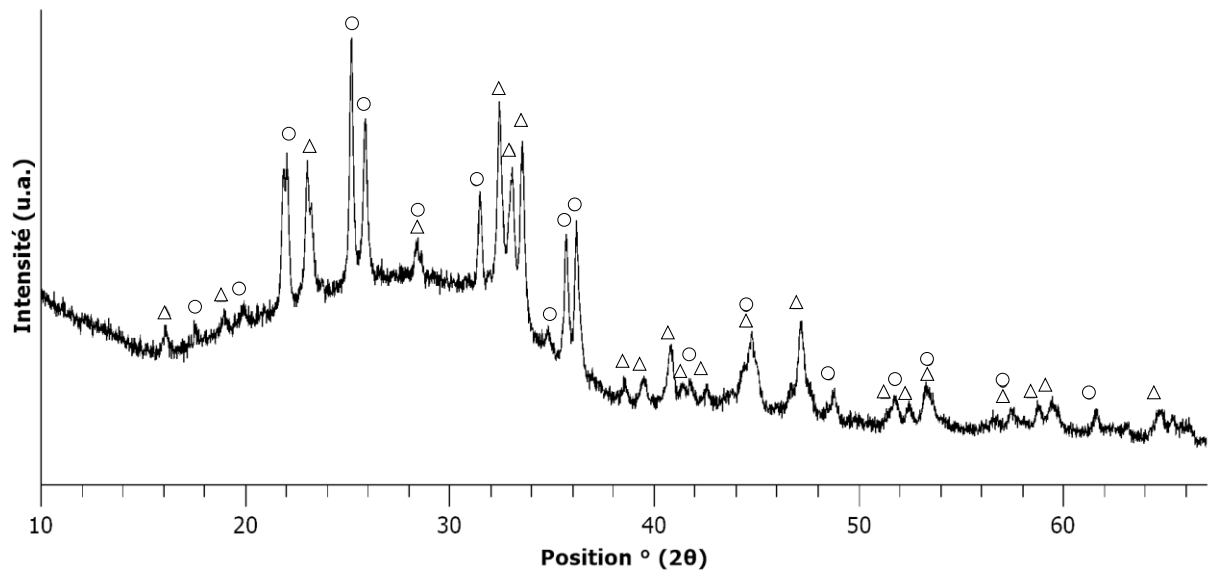


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon trempé 20.P50Tr. ○ : NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (04-012-1893), △ : NaCaPO<sub>4</sub> (04-016-6900).

### 3.2.2.2. Echantillon refroidi lentement 20.P50<sub>RL</sub>

Dans le cas de l'échantillon refroidi lentement 20.P50<sub>RL</sub>, deux types de régions microscopiques distinctes renfermant des phases cristallines sont bien visibles au MEB en électrons rétrodiffusés car présentant des contrastes (clair et sombre) très différents (Figure 16). L'EDX met en évidence que l'une des régions est enrichie en Na et P tandis que l'autre est enrichie en Na, Ca et P (rappel : Li n'est pas analysable par MEB-EDX). Les résultats de DRX (Figure 17) suggèrent que les cristaux sombres sur les clichés MEB correspondent à la phase NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, tandis que les cristaux clairs correspondraient à la phase NaCaPO<sub>4</sub> (Figure 16), le calcium ayant un numéro atomique plus élevé que le lithium. Notons qu'il s'agit des mêmes phases que celles observées pour l'échantillon trempé (Figure 15), mais les raies de diffraction sont ici plus fines que pour l'échantillon trempé, ce qui peut s'expliquer à la fois par une taille plus grande et une meilleure cristallinité des phases formées. La microstructure de l'échantillon est complexe, composée à la fois de phases sphériques et de dendrites dont la taille est autour du micron. La coexistence de ces microstructures cristallines variées peut s'expliquer par des températures de croissance différentes au cours du refroidissement correspondant des viscosités différentes du liquide surfondu (la croissance dendritique étant favorisée dans les liquides les plus visqueux c'est-à-dire pour des températures plus basses).



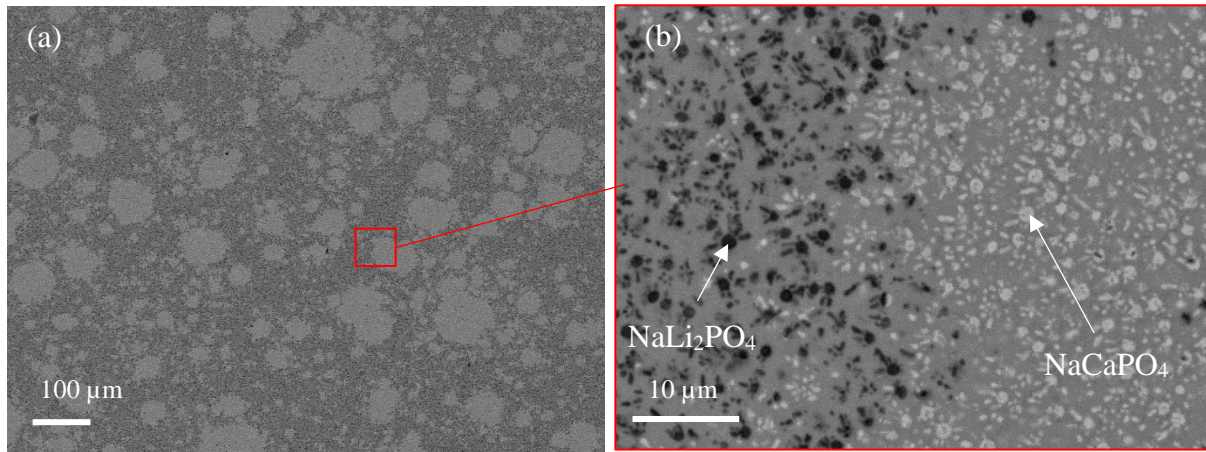


Figure 16 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 20.P50<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

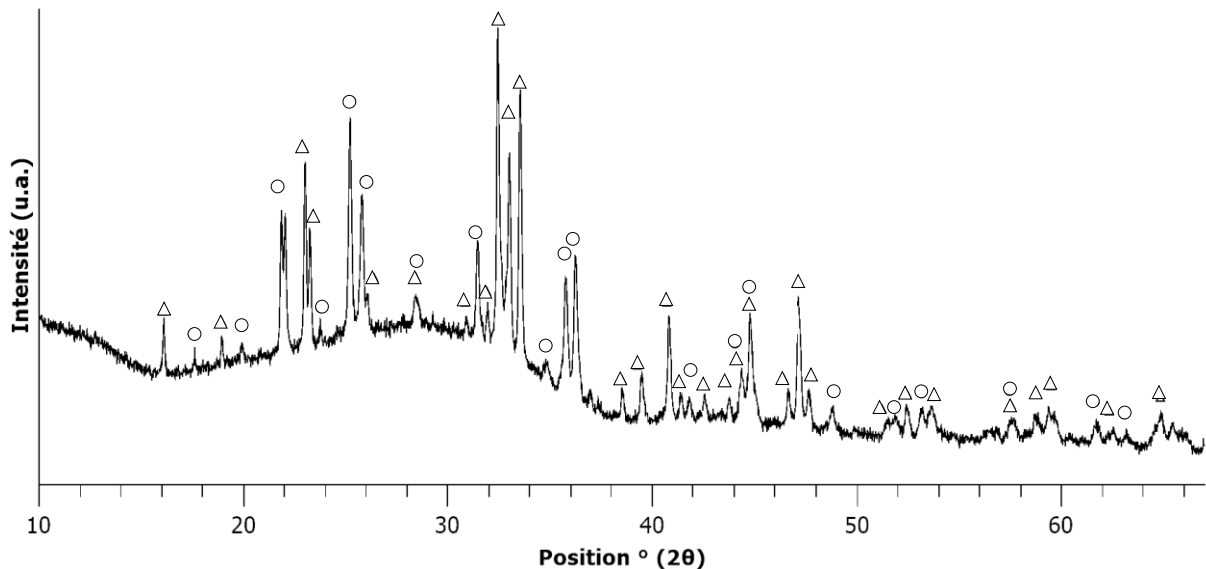


Figure 17 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 20.P50<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>. ○ : NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (04-012-1983), △ : NaCaPO<sub>4</sub> (04-016-6900).

### 3.2.2.3. Discussion sur la nature des phases phosphatées observées

Les deux phases formées ici pour l'échantillon enrichi en phosphore sont NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub>. Au vu du large excès de Na<sub>2</sub>O (21,21 % mol) dans l'échantillon par rapport aux autres oxydes alcalins et alcalino-terreux présents (Li<sub>2</sub>O (8,99 % mol) et CaO (5,75 % mol)), on aurait pu s'attendre à la cristallisation de la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (comme dans les travaux de Glatz [16] et dans les travaux que nous avons réalisés sur les verres simplifiés avec comme oxydes alcalins et alcalino-terreux Na<sub>2</sub>O + CaO pour des teneurs croissantes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Chapitre 4). Le fait que l'on n'observe pas la cristallisation de cette phase mais uniquement celle de phases mixtes contenant du lithium (Li + Na) et du calcium (Ca + Na) suggère **une tendance du calcium et du lithium à se séparer du réseau vitreux et s'incorporer dans les phases séparées riches en phosphore**. Plusieurs éléments de la littérature donnent des pistes d'explication. Tout

d'abord, la force de champ des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0,23-0,26 \text{ \AA}^{-2}$  et  $0,33-0,36 \text{ \AA}^{-2}$  respectivement) est plus élevée que celle de  $\text{Na}^+$  ( $0,18-0,19 \text{ \AA}^{-2}$ ) [17]. Ainsi, les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ont plus facilement tendance à démixer. Par ailleurs, il a été montré que, dans le cas des réseaux borosilicatés, l'oxyde de sodium réagit préférentiellement avec l'oxyde de bore pour former des unités  $(\text{BO}_4^- \cdot \text{Na}^+)$ , devant l'oxyde de calcium [18,19]. Ainsi, les ions  $\text{Na}^+$  sont relativement plus mobilisés que les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  pour compenser la charge des entités  $\text{BO}_4$ .

### 3.2.3. Bilan de la série 2

Tout d'abord, **l'incorporation du déchet de référence à 20 % mass dans 80 % mass d'adjuvant de vitrification (composition 20.R) donne une fonte et un matériau refroidi homogènes totalement vitreux.** De même, l'augmentation du taux de  $\text{ZrO}_2$  dans le déchet à 50 % mass ne cause pas de cristallisation ou de séparation de phase (composition 20.Zr50).

Cependant, l'augmentation du taux de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le déchet à 50 % mass, conduit, aussi bien après trempe qu'après refroidissement lent, à une importante tendance à la démixtion suivie de la cristallisation de phases phosphatées mixtes  $\text{NaLi}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NaCaPO}_4$ . Ainsi,  **$\text{P}_2\text{O}_5$  apparaît, après le molybdène comme le deuxième élément qui conduit à des hétérogénéités dans la matrice de confinement.**

### 3.3. Etude de l'échantillon de la série 3

Dans un troisième temps, la quantité de déchet a été augmentée à 30 % mass pour un taux d'adjuvant de vitrification de 70 % mass. Pour un taux si élevé de déchet, deux compositions ont été réalisées, la composition contenant le déchet de référence (30.R) et la composition enrichie en  $\text{ZrO}_2$  (30.Zr50). Seule la composition contenant le déchet de référence (30.R) est étudiée ici car la composition 30.Zr50 n'a pas pu être élaborée à  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  sans conduire à la présence de  $\text{ZrO}_2$  infondu. Pour la composition 30.R, les échantillons trempés et refroidis lentement sont présentés en Figure 18. L'échantillon trempé est translucide et celui refroidi lentement est opaque, tous deux de couleur marron.

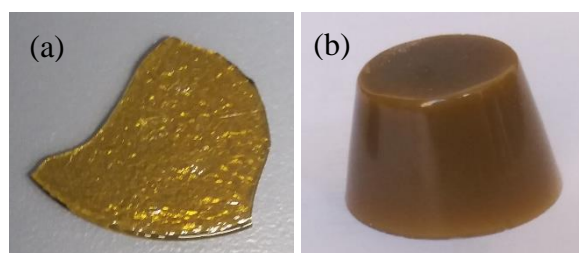


Figure 18 : (a) échantillon 30.R<sub>T</sub> trempé (écrasé sur plaque), (b) échantillon refroidi lentement 30.R<sub>LL</sub>.

Dans cette composition, la teneur en  $P_2O_5$  est de 6,49 %mass soit 3,18 %mol et celle en  $MoO_3$  est de 2,04 %mass soit 0,98 %mol. On notera également la nette augmentation de la teneur en  $ZrO_2$  qui vaut pour cette composition 7,26 %mass soit 4,096 %mol. La composition détaillée est rappelée dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition nominale de l'échantillon 30.R en %mass et %mol d'oxydes.

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>
30.R	%mass	39,49	7,12	18,29	4,20	3,50	2,58	5,92	7,26	<b>6,49</b>	3,12	<b>2,04</b>
	%mol	45,68	7,11	20,51	5,21	8,14	1,76	2,58	4,10	<b>3,18</b>	0,77	<b>0,98</b>

### 3.3.1. Echantillon trempé 30.R<sub>Tr</sub>

Le diagramme DRX de l'échantillon 30.R<sub>Tr</sub> est présenté en Figure 19. On observe la cristallisation des deux phases phosphatées  $NaCaPO_4$  et  $NaLi_2PO_4$ , c'est-à-dire les mêmes phases (avec des raies de diffraction relativement larges indiquant une cristallinité médiocre) que pour l'échantillon 20.P50 renfermant 20 %mass de déchet et enrichi en  $P_2O_5$ . En revanche, la cristallisation de molybdates n'est pas observée. Ceci est logique car la teneur en  $MoO_3$  dans cet échantillon est beaucoup plus faible que dans le cas de 10.Mo50 (0,98 %mol ici contre 2,22 %mol pour 10.Mo50). Les clichés MEB permettent de distinguer des phases séparées de taille nanométriques.

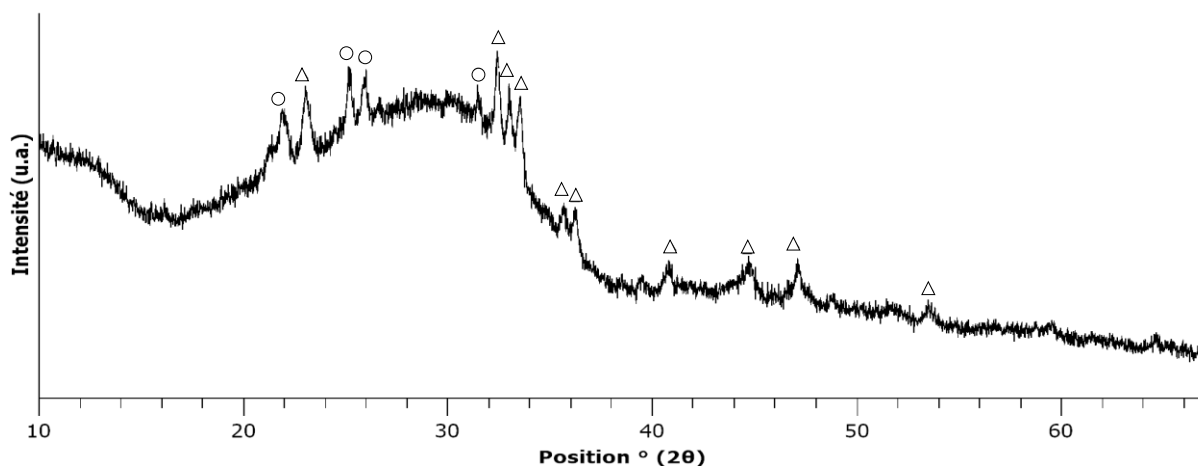


Figure 19 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon trempé 30.R<sub>Tr</sub>. ○ :  $NaLi_2PO_4$  (04-012-1893), △ :  $NaCaPO_4$  (04-016-6900).

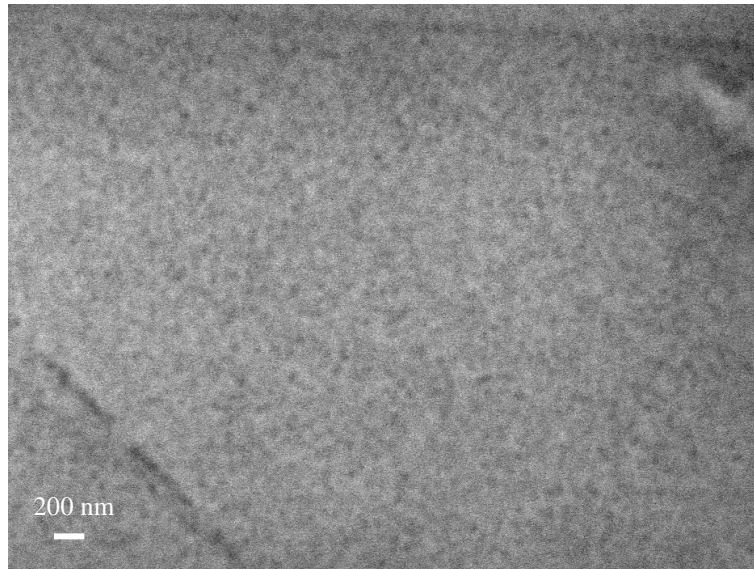


Figure 20 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon trempé 30.RTr.

### 3.3.2. Echantillon refroidi lentement 30.R<sub>RL</sub>

Le diagramme DRX de cet échantillon fait apparaître la cristallisation à la fois de phases molybdates et de phases phosphates (Figure 21). Les raies de ce diagramme sont plus fines que dans le cas de l'échantillon trempé, ce qui traduit une meilleure cristallinité. Les phases molybdates qui cristallisent sont  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{CsLiMoO}_4$ . Dans le cas des phosphates, il est possible d'identifier clairement  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{NaLi}_2\text{PO}_4$ . D'après le diagramme Figure 21,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  pourrait également être présent. Les analyses MEB/EDX (Figure 22) confirment la cristallisation de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CsLiMoO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$  et des phosphates alcalins. Cependant, le lithium n'étant pas détectable en EDX, il est difficile de déterminer la nature des phosphates alcalins visibles.

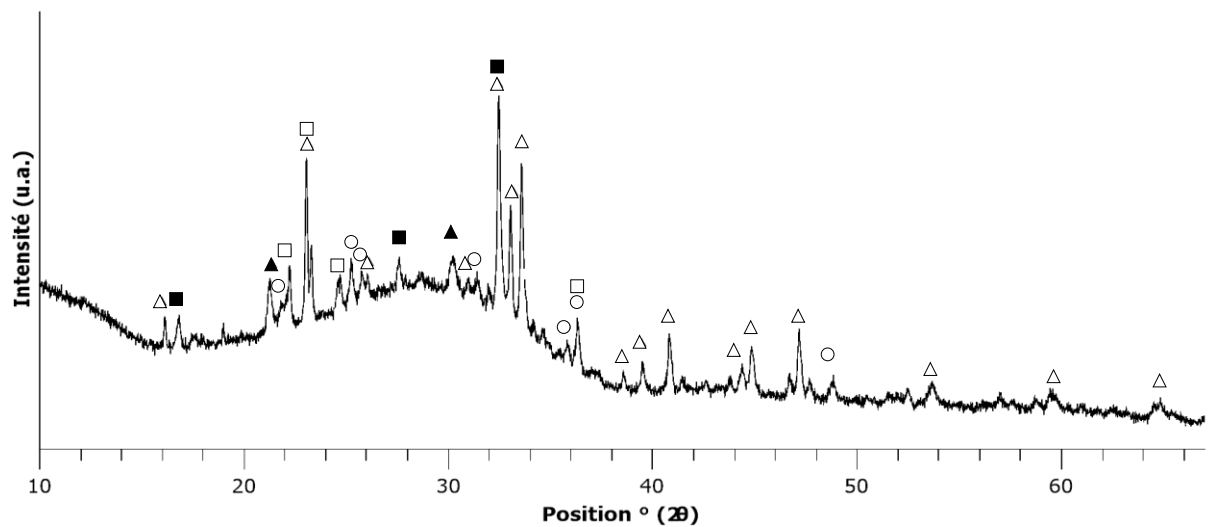


Figure 21 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon 30.R<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>. ○ : NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (04-012-1893), △ : NaCaPO<sub>4</sub> (04-016-6900), □ : Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (01-072-1963), ■ α-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (00-012-0773).

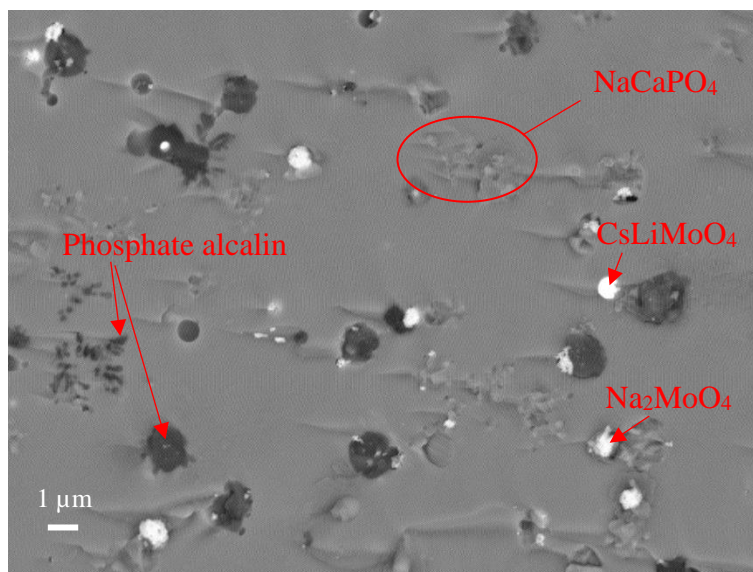


Figure 22 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 30.R<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

Les phases observées pour l'échantillon 30.R<sub>RL</sub> correspondent majoritairement aux phases molybdates et phosphates des échantillons 10.Mo50 et 20.P50 respectivement (phases Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et CsLiMoO<sub>4</sub>, NaCaPO<sub>4</sub> et NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Par DRX, il semblerait également que la phase Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> cristallise. Cette phase n'avait pas été observée pour la composition 20.P50. **Cela confirme bien que le phosphore et le molybdène sont les deux éléments du déchet les plus à même de conduire à des séparations de phases et des cristallisations dans le cas de l'incorporation de teneurs élevées en déchets.**

## 4. Bilan du Chapitre 3

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'incorporation du déchet de démantèlement dans l'adjuvant de vitrification et d'en déterminer les éléments susceptibles de cause des séparations de phases ou des cristallisations, sachant que ce déchet peut avoir une composition variable. Pour cela, le taux d'incorporation du déchet dans la matrice ainsi que la composition de ce déchet ont été modifiés. Les échantillons élaborés ont été trempés et refroidis lentement et caractérisés notamment par DRX et MEB-EDX.

### 4.1. Incorporation de Mo, P et Zr

#### 4.1.1. Mo et P : des éléments avec une solubilité limitée

Au travers des résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons des différentes séries, il apparaît clairement que **le phosphore et le molybdène sont les deux éléments du déchet les plus susceptibles de conduire à des séparations de phases et/ou des cristallisations**. L'étude de cette série complexe a mis en évidence la cristallisation de différentes phases molybdates et phosphates, qui sont résumées dans le Tableau 9. Les résultats sont présentés par taux de MoO<sub>3</sub> et/ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> croissants. Nous n'avons jamais observé dans notre étude la cristallisation de phases molybdates CaMoO<sub>4</sub>, mises en évidence dans des compositions borosilicatées moins riches en Na<sub>2</sub>O et plus riches en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme les verres UMo [14] et R7T7 [17]. Cela s'explique à la fois par la mobilisation moins importante des ions Na<sup>+</sup> pour compenser les unités BO<sub>4</sub><sup>-</sup> du réseau vitreux et par le ratio de concentrations [Na<sub>2</sub>O]/[CaO] bien plus important dans le cas de nos compositions.

Tableau 9 : Récapitulatif des différentes phases cristallines formées lors de l'étude des trois séries complexes.

Echantillon	Teneur en oxyde P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et/ou MoO <sub>3</sub>	Phases cristallines	Type de refroidissement
30.R	[MoO <sub>3</sub> ] = 0,98 %mol [P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] = 3,18 %mol	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> CsLiMoO <sub>4</sub> NaCaPO <sub>4</sub> NaLi <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	RL RL Tr + RL Tr + RL RL
10.Mo50	[MoO <sub>3</sub> ] = 2,22 %mol	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> CsLiMoO <sub>4</sub>	RL RL
20.P50	[P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] = 4,73 %mol	NaCaPO <sub>4</sub> NaLi <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Tr + RL Tr + RL

Dans cette étude, on observe la cristallisation de phases molybdates dès **0,98 %mol** (2,04 % mass) **de MoO<sub>3</sub>** (composition 30.R refroidie lentement). Cette valeur est en accord avec les données de la littérature. Ainsi, dans les travaux de Ohkubo et al., la cristallisation de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> intervient pour la composition 66,9 SiO<sub>2</sub> – 15,8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,89 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11,5 Na<sub>2</sub>O – 1,89 MoO<sub>3</sub> (échantillon trempé) [20]. Dans ceux de Nicoleau et al., la limite de solubilité de MoO<sub>3</sub> se situe à 1,4 %mol pour la composition 63 SiO<sub>2</sub> – 17 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20 Na<sub>2</sub>O, %mol (échantillon trempé) [21]. Dans des échantillons de composition dérivée des verres à haut taux de charge (système SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O – CaO), cette limite de solubilité est de 2,5 %mol dans le cas d'échantillons trempés et 1 %mol pour les échantillons refroidis lentement [2].

Pour ce qui est du phosphore, la composition avec la plus faible teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que nous ayons étudiée conduisant à la cristallisation de phosphates est également 30.R où NaLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> cristallisent au sein de l'échantillon trempé pour **[P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] = 3,18 %mol**. Les travaux de Muñoz et al. [22] ont mis en évidence que la limite de solubilité du phosphore dans les verres dépend de la composition de la matrice vitreuse : plus la matrice est riche en sodium et pauvre en bore, comme c'est le cas dans nos travaux, plus la limite de solubilité de l'oxyde de phosphore est faible. Ainsi, dans les systèmes 3 SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O et 2 SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 Na<sub>2</sub>O (%mol) (échantillons trempés), des phases cristallines (phase Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) apparaissent à 3 %mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus ici.

#### 4.1.2. Zr : solubilité importante dans le matériau

Par ailleurs, le zirconium qui est, comme le molybdène et le phosphore, un cation à force de champ élevé présent en quantité importante dans le déchet, n'est pas limitant pour des teneurs jusqu'à 10 %mass soit **5,42 %mol** (composition 20.Zr50). Cela suggère que le zirconium est bien solubilisé dans le réseau vitreux sous forme d'entités octaédriques ZrO<sub>6</sub><sup>2-</sup> grâce à la présence de Na<sub>2</sub>O, comme c'est le cas dans le verre R7T7 ou dans d'autres verres borosilicatés peralcalins [23–25]. Pour des teneurs plus élevées (15 %mass soit 8,55 %mol, composition 30.Zr50), celui-ci ne s'incorpore plus totalement à la fonte à 1100 °C. L'étude de cette composition n'a pas été plus poussée, car cette limitation sur le Zr intervient à un taux d'incorporation de déchet pour lequel le Mo et le P ont déjà été identifiés à l'origine de séparations de phases ou de cristallisations.

#### 4.2. Analyse qualitative de la viscosité

La viscosité de la fonte pour les différentes compositions étudiées n'a été évaluée que qualitativement lors des coulées sur plaque. Pour tous les échantillons, la fonte était fluide et

n'a posé aucun problème à la coulée. Par conséquent, des analyses plus poussées de mesure de viscosité n'ont pas été réalisées.

### 4.3. Application au projet DEM'N'MELT

La présente étude se place dans le cadre du procédé industriel INCAN MELTER (Chapitre 1, § 2). Sachant que pour cette application il est envisagé d'incorporer 10 %mass de déchet dans 90 %mass d'adjuvant de vitrification, ce travail met en évidence **la capacité de l'adjuvant de vitrification choisi pour cette étude (Tableau 2) à accepter une grande variabilité de composition pour 10 %mass de déchets**. En effet, à l'échelle macroscopique aussi bien qu'à celle du MEB, les résultats - à partir de l'étude des échantillons trempés - montrent que **la fonte est homogène lors de la fusion à 1100 °C pour tous les échantillons**, y compris celui pour lequel le déchet renfermait 50 %mass de  $\text{MoO}_3$  et qui conduit à la cristallisation de molybdates au cours du refroidissement de la fonte. Rappelons ici que la présence de cristaux dans la fonte ou le verre coulée n'est pas rédhibitoire pour ce type de déchet. Cependant, la présence de  $^{137}\text{Cs}$  dans les phases molybdates hydrosolubles est susceptible de constituer un point limitant pour l'application industrielle. Une étude plus approfondie sur le confinement du césium dans de telles matrices serait nécessaire.

Par ailleurs, **le déchet de référence peut être incorporé sans conduire à des cristallisations ou séparations de phase jusqu'à 20 %mass de déchet** dans 80 %mass de fritte. Pour 30 %mass de déchet, des cristallisations apparaissent.

### 4.4. Simplification du système pour les séries suivantes

Ce chapitre s'est concentré sur la détermination des éléments chimiques pouvant limiter l'incorporation du déchet dans l'adjuvant de vitrification. Le système considéré était complexe (11 oxydes) pour se rapprocher au plus près du système industriel. Dans la suite de ce manuscrit, nous étudierons plus en détail les mécanismes d'incorporation des deux éléments limitants, Mo et P, dans un système simplifié à 6 ou 7 oxydes. La simplification est basée sur la composition 20.R (Chapitre 2, Tableau 5) renfermant 20 %mass du déchet de référence (taux de déchet le plus élevé ne conduisant pas à des phénomènes de séparation de phases ou de cristallisation lors du refroidissement de la fonte)<sup>4</sup>. Pour simplifier la composition molaire, tous les oxydes alcalins ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ont été simulés par  $\text{Na}_2\text{O}$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été supprimé car ne permettant pas l'étude des échantillons par RMN du fait du paramagnétisme des ions  $\text{Fe}^{3+}$ .  $\text{ZrO}_2$  a

---

<sup>4</sup> Notons que cette composition est très proche de celle qui aurait été si la composition renfermant 10 %mass de déchet de référence (10.R) avait été choisie comme composition de base.



également été supprimé dans cette simplification. Les autres oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été maintenus en proportions molaires équivalentes dans la matrice. La simplification est schématisée dans la Figure 23.

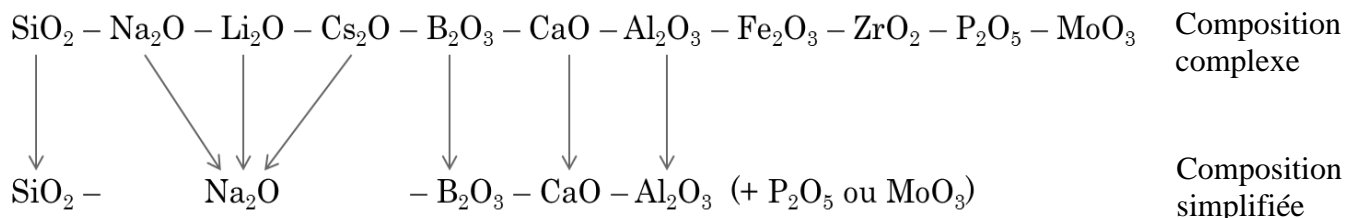


Figure 23 : Simplification de la composition 20.R.

Dans le chapitre 4, nous nous concentrerons sur l'incorporation du phosphore à des teneurs croissantes dans la matrice simplifiée. Dans le chapitre 5, nous étudierons tout d'abord l'incorporation du molybdène à des teneurs croissantes dans la matrice simplifiée. Puis nous nous pencherons sur l'existence éventuelle de synergie entre le molybdène et le phosphore lors de l'incorporation conjointe de ces éléments à des teneurs relatives variables dans la composition simplifiée.

## 5. Références bibliographiques du Chapitre 3

- [1] J. Hiet, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, Thèse de doctorat - Université d'Orléans, 2009. <http://www.theses.fr/2009ORLE2034>.
- [2] M. Magnin, Etudes des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2010. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/039/42039802.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/039/42039802.pdf).
- [3] J.G. Fisher, P.F. James, J.M. Parker, Soda lime zirconia silicate glasses as prospective hosts for zirconia-containing radioactive wastes, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 623–631.
- [4] R. Karell, J. Kraxner, Properties of selected zirconia containing silicate glasses, *Ceram. – Silikáty.* 51 (2007) 125–130.
- [5] D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, P. Loiseau, T. Charpentier, P. Vermaut, J.-L. Dussossoy, Structural and crystallization study of a simplified aluminoborosilicate nuclear glass containing rare-earths: effect of  $\text{ZrO}_2$  concentration, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 1265 (2010).
- [6] K.S. Aleksandrov, A.T. Anistratov, S. V. Melnikova, P. V. Klevtsov, A.I. Kruglik, V.N. Voronov, Ferroelectric phase transitions in  $\text{CsLiMoO}_4$  single crystals, *Phys. Status Solidi.* 67 (1981) 377–380.
- [7] X. Orhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son

- évolution à long terme, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1999. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/31/058/31058405.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/058/31058405.pdf).
- [8] S.R.J. Morgan, R.J. Hand, N.C. Hyatt, L.W. E., Interactions of simulated high level waste (HLW) calcine with alkali borosilicate glass., MRS Online Proc. Libr. Arch. 807 (2003).
- [9] B.J. Greer, S. Kroeker, Characterisation of heterogeneous molybdate and chromate phase assemblages in model nuclear waste glasses by multinuclear magnetic resonance spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 7375–7383.
- [10] S. Kroeker, S. Schuller, J.E.C. Wren, B.J. Greer, A. Mesbah,  $^{133}\text{Cs}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectroscopy of molybdate crystallization in model nuclear glasses, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 1557–1564.
- [11] A.D. Fortes, Crystal structures of spinel-type  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  revisited using neutron powder diffraction, Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun. 71 (2015) 592–596.
- [12] A. Brehault, D. Patil, H. Kamat, R.E. Youngman, M. Lynn, J.C. Mauro, C. Corkhill, J.S. McCloy, A. Goel, Compositional dependence of solubility/retention of molybdenum oxides in aluminoborosilicate based model nuclear waste glass, J. Phys. Chem. B. 122 (2018) 1714–1729.
- [13] T. Taurines, B. Boizot, Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization, J. Non. Cryst. Solids. 357 (2011) 2723–2725.
- [14] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  glasses, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 774–783.
- [15] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, Structural investigations of borosilicate glasses containing  $\text{MoO}_3$  by MAS NMR and Raman spectroscopies, J. Nucl. Mater. 396 (2010) 94–101.
- [16] P. Glatz, Influence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur la structure et la nucléation de verres d'aluminosilicates d'alcalins., Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02865425v2>.
- [17] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes, Nova Sciences, New York, 2009.
- [18] L. Du, J.F. Stebbins, Network connectivity in aluminoborosilicate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 351 (2005) 3508–3520.
- [19] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, Nuclear magnetic resonance studies of  $0.139 \text{ MO (or } \text{M}'_2\text{O)} \cdot 0.673 \text{ SiO}_2 \cdot (0.188 - x) \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr}$  and  $\text{Ba}$ ,  $\text{M}' = \text{Na}$  and  $\text{K}$ ) glasses, J. Non. Cryst. Solids. 331 (2003) 128–136.
- [20] T. Ohkubo, R. Monden, Y. Iwadate, S. Kohara, K. Deguchi, Structural investigation of aluminoborosilicate glasses containing  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  crystallites by solid state NMR, Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B. 56 (2015) 139–144.
- [21] E. Nicoleau, Impact de la cristallisation sur la structure et la durabilité chimique des

- verres borosilicatés, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01808989/document>.
- [22] F. Muñoz, L. Montagne, Influence of phosphorus speciation on the phase separation of  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses, *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 49 (2008) 339–345.
- [23] X. Lu, L. Deng, S. Kerisit, J. Du, Structural role of  $\text{ZrO}_2$  and its impact on properties of boroaluminosilicate nuclear waste glasses, *Npj Mater. Degrad.* 2 (2018) 19.
- [24] L. Galois, M. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, Evidence for 6-coordinated zirconium in inactive nuclear waste glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2219–2224.
- [25] A. Quintas, D. Caurant, O. Majéus, P. Loiseau, T. Charpentier, J.L. Dussossoy,  $\text{ZrO}_2$  addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: Impact on the network structure, *J. Alloys Compd.* 714 (2017) 47–62.



## Chapitre 4

### **Incorporation du phosphore dans les verres simplifiés**

<b>1. Objectifs de l'étude .....</b>	<b>139</b>
<b>2. Propriétés thermiques : évolution de la température de transition vitreuse.....</b>	<b>140</b>
<b>3. Effet du phosphore sur la microstructure des échantillons de la série Px.....</b>	<b>140</b>
3.1. Limite de démixtion de la fonte .....	140
3.2. Evolution microstructurale des échantillons de la série Px.....	142
3.2.1. <i>Echantillons trempés</i> .....	142
3.2.2. <i>Echantillons refroidis lentement</i> .....	144
3.3. Etude quantitative de la cristallisation des échantillons de la série Px .....	148
3.3.1. <i>Quantification de la cristallisation pour les échantillons trempés de la série Px</i> 148	
3.3.2. <i>Quantification de la cristallisation pour les échantillons refroidis lentement.</i>	149
3.3.3. <i>Répartition de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au sein des échantillons</i> .....	150
3.4. Bilan de l'étude microstructurale .....	151
<b>4. Etude structurale de la phase <math>\gamma</math>-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> .....</b>	<b>152</b>
4.1. Caractéristiques structurales de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	152
4.1.1. <i>Forme allotropique haute température</i> .....	152
4.1.2. <i>Variation du paramètre de maille</i> .....	153
4.2. Caractéristiques chimiques de $\gamma$ -Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	155
4.2.1. <i>Présence de Ca dans la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i> .....	155
4.2.2. <i>Présence de Si dans la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i> .....	160
4.3. Céramiques Na <sub>3-2x</sub> Ca <sub>x</sub> PO <sub>4</sub> .....	161
4.3.1. <i>Evolution de la forme allotropique de la phase Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub></i> .....	161
4.3.2. <i>Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en calcium</i> .....	162
4.3.3. <i>Dédoublment des pics de la phase Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub></i> .....	163
4.4. Etude d'un échantillon sans calcium .....	164
<b>5. Rôle structural de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les échantillons de la série Px .....</b>	<b>165</b>
5.1. Etude structurale des échantillons trempés de la série Px .....	165
5.1.1. <i>Etude structurale du verre de base I trempé</i> .....	165
5.1.2. <i>Incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la structure du verre trempé</i> .....	166
5.1.3. <i>Influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la matrice vitreuse et sur la distribution des ions alcalins</i> 171	

5.1.4.	<i>Conclusion de l'étude structurale des échantillons trempés.....</i>	180
5.2.	Etude structurale des échantillons refroidis lentement.....	181
5.2.1.	<i>Etude structurale du verre de base I refroidi lentement .....</i>	181
5.2.2.	<i>Incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la structure du verre refroidi lentement .....</i>	181
5.2.3.	<i>Influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la matrice vitreuse et sur la distribution des ions alcalins 184</i>	
5.2.4.	<i>Conclusion de l'étude structurale des échantillons refroidis lentement .....</i>	187
<b>6.</b>	<b>Effet de la modification du ratio Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'incorporation du phosphore....</b>	<b>187</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusion du Chapitre 4.....</b>	<b>191</b>
7.1.	Mécanisme d'incorporation du phosphore dans la matrice vitreuse .....	191
7.2.	Mise en perspective des résultats de la série Px avec l'étude des verres de composition plus complexe du Chapitre 3 .....	192
<b>8.</b>	<b>Références bibliographiques du Chapitre 4 .....</b>	<b>194</b>

## **Chapitre 4**

# **Incorporation du phosphore dans les verres simplifiés**

### **1. Objectifs de l'étude**

Le phosphore est un élément présent en faible quantité dans les déchets de haute activité vitrifiés à La Hague (1,3 %mass dans les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles type UOx, Chapitre 1, Figure 2, ce qui conduit à une teneur de 0,3 %mass dans le verre R7T7 soit 0,14 %mol [1]). Ainsi, il a été relativement peu étudié dans les systèmes borosilicatés pour les applications nucléaires sauf dans certaines situations particulières telles que la vitrification des déchets riches en Mo et P issus du retraitement du combustible usagé UMo (utilisé autrefois dans les réacteurs graphite-gaz) [2,3]. Cependant, avec le démantèlement des installations du cycle de combustible, de nouveaux types de déchets apparaissent et le phosphore peut se retrouver en quantité bien plus importante (23,9 %mass en moyenne dans les déchets de l'usine en démantèlement UP1 de Marcoule (Chapitre 1, Figure 1)). En outre, cet élément peut limiter l'incorporation du déchet dans la matrice car, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, il est susceptible d'entraîner la cristallisation de phases phosphatées.

L'objectif de cette partie est donc d'étudier le mécanisme d'incorporation de  $P_2O_5$  dans un verre aluminoborosilicaté sodocalcique de composition dérivée de celle du verre 20.R (Chapitre 3, § 4.4). Le verre de base choisi, noté I, est de composition simplifiée 50,6  $SiO_2$  – 8,2  $B_2O_3$  – 33,4  $Na_2O$  – 6,1  $CaO$  – 1,7  $Al_2O_3$  (%mol). Des quantités croissantes en  $P_2O_5$  y ont été ajoutées jusqu'à démixtion de la fonte (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 %mol, voir Chapitre 2, § 1.2.2), les échantillons obtenus constituant la série Px (avec x représentant le pourcentage molaire en  $P_2O_5$ )<sup>1</sup>. En proportion massique cela correspond à des ajouts successifs de 0 ; 4,5 ; 8,7 ; 12,8 ; 16,6 ; 20,3 ; 23,8 %mass. Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des analyses microstructurales et structurales des échantillons trempés ou refroidis lentement ( $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) depuis l'état liquide à 1100 °C. Le cas de la cristallisation de la phase phosphatée majoritaire  $Na_3PO_4$  dans nos échantillons partiellement cristallisés fera l'objet d'une attention particulière.

---

<sup>1</sup> Pour tous les échantillons du chapitre, ainsi que pour ceux du Chapitre 5, la quantité théorique nécessaire d'oxydes alcalins compensateurs de charge est comparée à la quantité présente dans le système.

## 2. Propriétés thermiques : évolution de la température de transition vitreuse

Pour les échantillons de la série Px, la température de transition vitreuse a été déterminée pour les échantillons trempés de I<sub>Tr</sub> à P8<sub>Tr</sub> (Tableau 1). P10 et P12 n'ont pas été analysés car l'échantillon P10<sub>Tr</sub> présente une très forte cristallisation (hétérogénéités de taille micrométrique et non plus nanométrique, voir § 3 ci-dessous) et la fonte de l'échantillon P12 est démixée. La température de transition vitreuse augmente clairement avec l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ce qui met en évidence la polymérisation du réseau causée par l'addition de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On peut toutefois remarquer que l'augmentation de la température de transition vitreuse est plus importante pour les échantillons P6 et P8. Ceci est à relier au fait que ces échantillons sont fortement cristallisés (voir l'analyse microstructurale détaillée ci-après) et ainsi la déplétion en oxydes modificateurs de réseau (partant dans les phases phosphatées) est plus marquée. L'augmentation de T<sub>g</sub> avec l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est en accord avec les travaux de Muñoz et al. [4] pour de faibles ajouts en phosphore (3 % mol).

Tableau 1 : Température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des échantillons de la série Px.

Composition	I	P2	P4	P6	P8
T <sub>g</sub> (± 6 °C)	454	463	474	519	553

Par ailleurs, comme le montrent les thermogrammes des échantillons P6 et P8, l'effet thermique dans le sens endothermique associé à la transition vitreuse devient peu marqué par rapport aux verres I, P2 et P4 (Annexe 4, Figure A4.2). C'est probablement la plus faible quantité d'ions alcalins et alcalino-terreux présents dans la partie vitreuse de ces échantillons (à l'origine de la repolymérisation du réseau vitreux silicaté) qui rapproche ces matrices des verres dits « strong » où les phénomènes thermiques associés à T<sub>g</sub> sont plus faibles en raison de la plus faible variation de capacité calorifique entre verre et liquide surfondu [5].

## 3. Effet du phosphore sur la microstructure des échantillons de la série Px

### 3.1. Limite de démixtion de la fonte

Pour la composition P12, la plus riche en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, deux phases macroscopiques nettement séparées ont été obtenues à la coulée sur plaque métallique (Figure 1). Notons qu'ici, le mot « phase » est utilisé pour désigner les deux matériaux macroscopiques obtenus, coexistant déjà dans le liquide à 1100 °C, qui peuvent eux-mêmes contenir des phases vitreuses et/ou cristallines.



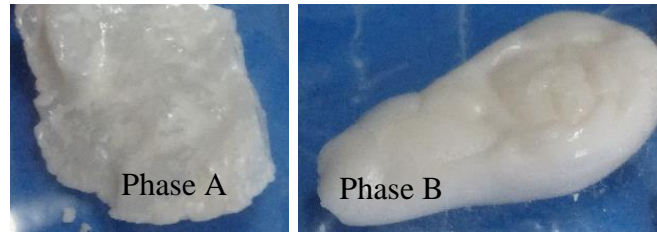


Figure 1 : Photo des deux phases obtenues à la coulée de la composition P12.

D'après la DRX, l'une des deux phases (notée A), contient à la fois une phase vitreuse (dôme amorphe visible sur la Figure 2) et les phases cristallisées  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCaPO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  (cristobalite),  $\text{SiO}_2$  (tridymite) et  $\text{SiO}_2$  (quartz). La deuxième phase, notée B, est plus fortement cristallisée avec la présence de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (phase haute température, cubique),  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Figure 2). Il y a donc eu **démixtion à 1100 °C dans la fonte**, donnant après coulée deux phases partiellement cristallisées, l'une enrichie en phosphore (B) et l'autre enrichie en silice (A). Ce phénomène n'a pas été observé pour l'échantillon P10, la limite de démixtion de la fonte intervient donc pour une teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  comprise entre 10 et 12 % mol.

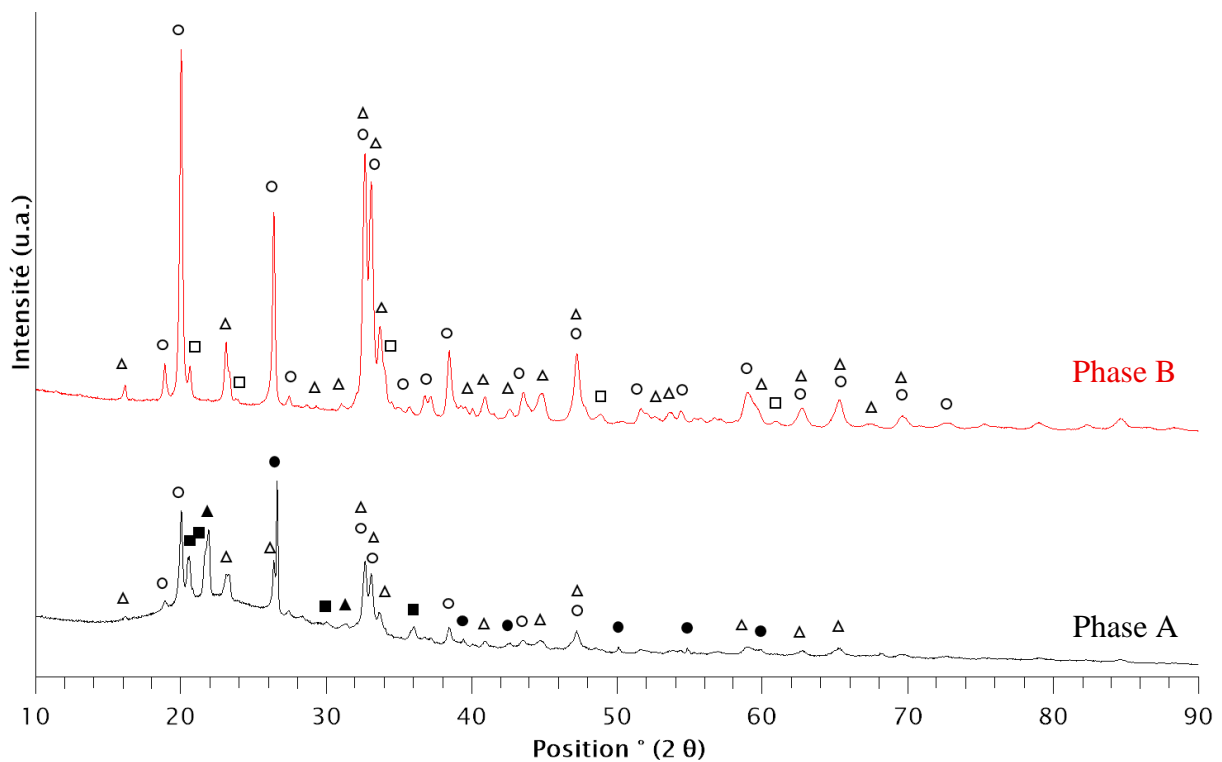


Figure 2 : Diagramme de diffraction des rayons X des deux phases de l'échantillon P12 obtenues à la coulée.  $\square$  :  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (00-031-1318),  $\circ$  :  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (04-018-4331),  $\triangle$  :  $\text{NaCaPO}_4$  (04-0016-6900),  $\blacksquare$  :  $\text{SiO}_2$  tridymite (04-013-6199),  $\bullet$  :  $\text{SiO}_2$  quartz (01-070-7344),  $\blacktriangle$  :  $\text{SiO}_2$  cristobalite (04-013-9484).

En raison de la séparation de phase macroscopique pour l'échantillon P12, ce dernier ne sera pas étudié plus en détail dans la suite de nos travaux.

### 3.2. Evolution microstructurale des échantillons de la série Px

#### 3.2.1. Echantillons trempés

Les échantillons obtenus sont présentés en Figure 3. Les quatre premiers échantillons de la série (de I<sub>Tr</sub> à P6<sub>Tr</sub>) apparaissent transparents tandis que P8<sub>Tr</sub> est opalescent et P10<sub>Tr</sub> est blanc et opaque.

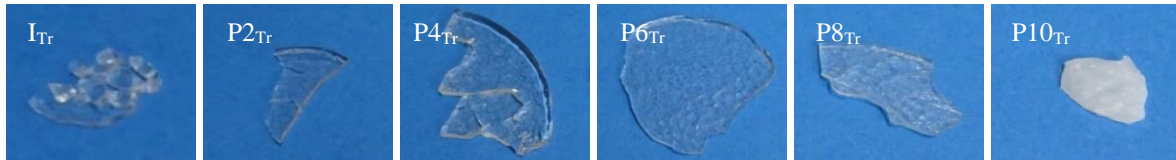


Figure 3 : Photos des échantillons trempés de la série Px (x : %mol en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Les données de DRX (Figure 4) mettent en évidence la cristallisation de phases phosphatées à partir de 4 % mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour les échantillons trempés de la série Px. Ainsi, l'échantillon P2<sub>Tr</sub> est le seul contenant du phosphore à être totalement amorphe à l'échelle de la DRX. La phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, phase haute température de structure cubique (voir Chapitre 1, § 3.2.4), est détectée à partir de 4 % mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour P10, on observe également les phases Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et NaCaPO<sub>4</sub>, cette dernière ayant des pics larges et mal définis, signe d'une faible cristallinité.

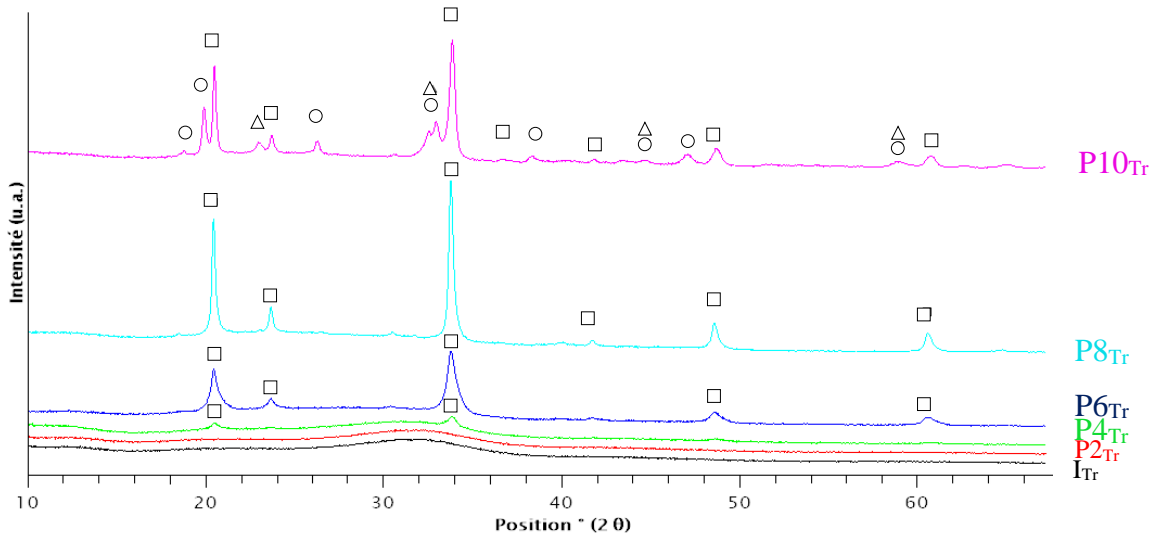
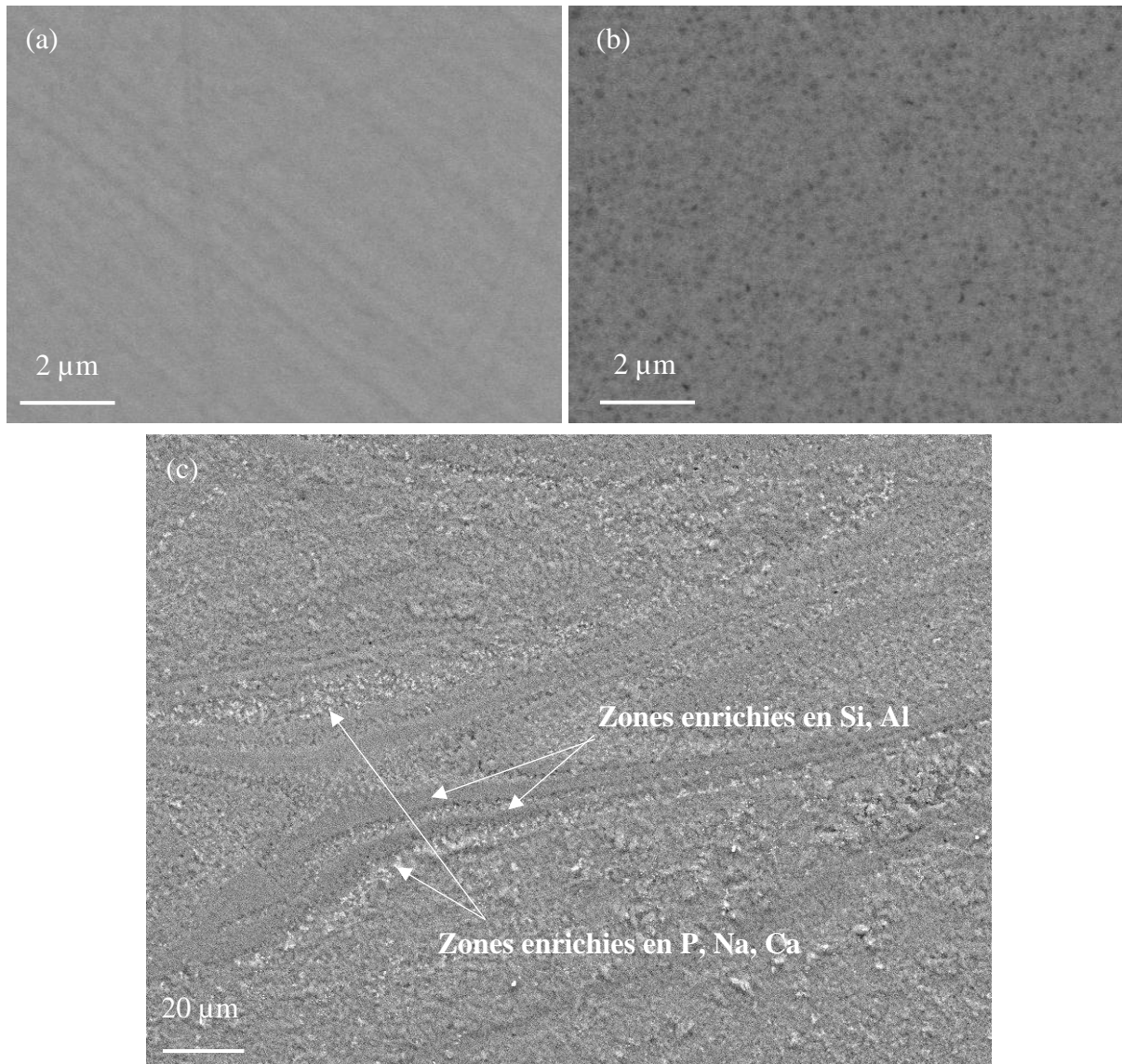


Figure 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons trempés Px<sub>Tr</sub> obtenus après trempé du liquide en fusion à 1100 °C. □ :  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (00-031-1318), ○ : Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (04-018-4331), △ : NaCaPO<sub>4</sub> (04-0016-6900).

Des observations MEB ont également été réalisées sur les échantillons de la série Px. Les clichés sont présentés sur la Figure 5. A l'échelle du MEB, les compositions I<sub>Tr</sub> (I correspondant au verre de base, soit sans P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), P2<sub>Tr</sub>, P4<sub>Tr</sub> et P6<sub>Tr</sub> semblent homogènes (Figure 5 (a)). Si ce résultat est en accord avec les diagrammes DRX pour I<sub>Tr</sub> et P2<sub>Tr</sub>, pour lesquels aucune phase cristalline n'a été mise en évidence, ce n'est pas le cas pour P4<sub>Tr</sub> et P6<sub>Tr</sub>, pour lesquels la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> cristallise (Figure 4). La taille nanométrique et la faible différence de contraste chimique des phases séparées par rapport à la matrice vitreuse englobante peut expliquer le fait

que l'on n'observe pas cette phase au MEB pour les échantillons P4<sub>Tr</sub> et P6<sub>Tr</sub>. En revanche, l'échantillon P8<sub>Tr</sub> fait apparaître des phases séparées de taille nanométrique (Figure 5 (b)). Ces phases sont sphériques, ce qui suggère soit une séparation de phase liquide-liquide très rapide au cours de la trempe ( $T < 1100\text{ °C}$ ), soit une séparation de phase à petite échelle existant déjà dans la fonte à  $1100\text{ °C}$ . Dans le cas de P10<sub>Tr</sub>, les analyses MEB-EDX montrent des zones de taille microscopique enrichies en phosphore, sodium et calcium et d'autres enrichies en silicium et aluminium (Figure 5 (c)) qui pourraient constituer l'amorce de la séparation de phase macroscopique observée pour l'échantillon P12.



**Figure 5 :** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons écrasés (a) P6<sub>Tr</sub>, (b) P8<sub>Tr</sub>, (c) P10<sub>Tr</sub>. P8<sub>Tr</sub> présente des phases séparées sphériques qui, d'après les résultats DRX, seraient des phases phosphatées (taille trop faible pour une analyse MEB-EDX). P10<sub>Tr</sub> présente des zones enrichies en Si et d'autres enrichies en P.

L'analyse microstructurale des échantillons trempés de la série Px montre que la cristallisation des phases phosphatées apparaît à partir de 4 %mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ainsi, cette analyse microstructurale met en évidence que, parmi les échantillons contenant du phosphore, **seul**

**l'échantillon avec la plus faible teneur en  $P_2O_5$ ,  $P_{2Tr}$  est homogène.** Tous les autres échantillons présentent des phases cristallisées. Ces phases peuvent soit être présentes au sein de la fonte, soit apparaître très rapidement au cours de la trempe du liquide. Pour les échantillons  $P_{4Tr}$ ,  $P_{6Tr}$  et  $P_{8Tr}$ , il est difficile de trancher entre ces hypothèses. En revanche, pour l'échantillon  $P_{10Tr}$ , la démixtion observable à grande échelle (Figure 5 (c)), suggère qu'elle est présente dans la fonte à 1100 °C. Enfin, la phase majoritaire qui cristallise est la phase  $Na_3PO_4$ , ce qui semble montrer que **le phosphore s'incorpore majoritairement sous la forme d'entités isolées  $PO_4^{3-}$**  au sein du liquide, ce qui est en accord avec les études menées sur les bioverres [6,7].

### 3.2.2. Echantillons refroidis lentement

Les échantillons refroidis lentement sont présentés en Figure 6. Seul l'échantillon  $I_{RL}$  est transparent. Des zones opalescentes localisées sont visibles pour  $P_{2RL}$  tandis que tous les autres échantillons de la série ( $P_{4RL}$  à  $P_{10RL}$ ) sont opaques et des hétérogénéités macroscopiques y apparaissent.

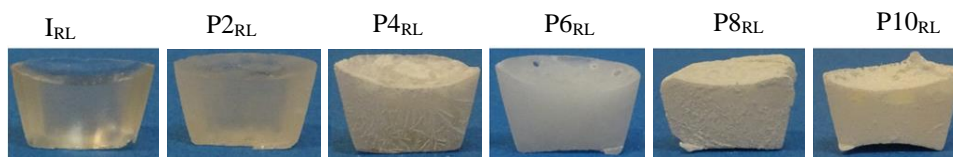


Figure 6 : Photos des échantillons refroidis lentement de la série  $P_x$  ( $x$  : %mass en  $P_2O_5$ ).

La Figure 7 présente les diffractogrammes des échantillons refroidis lentement de la série  $P_x$ . Parmi les échantillons de la série, seul  $I_{RL}$  est amorphe. Tous les échantillons contenant du phosphore ont des phases cristallines. Dans tous les échantillons refroidis, la phase  $\gamma-Na_3PO_4$  (phase haute température) cristallise. Pour l'échantillon  $P_{2RL}$ , seule cette phase est présente et sa cristallisation est très faible (pic très peu intense à  $2\theta = 34^\circ$ ). Pour les échantillons  $P_{4RL}$ ,  $P_{6RL}$  et  $P_{8RL}$ , les phases  $\gamma-Na_3PO_4$  et  $NaCaPO_4$  coexistent (la cristallisation de  $NaCaPO_4$  est toutefois très faible pour les échantillons  $P_{4RL}$  et  $P_{6RL}$ ). Dans le cas de l'échantillon  $P_{10RL}$ , le plus riche en phosphore, on peut observer, en plus de  $\gamma-Na_3PO_4$  et  $NaCaPO_4$ , la cristallisation de  $Na_4P_2O_7$  et  $SiO_2$  (cristobalite).

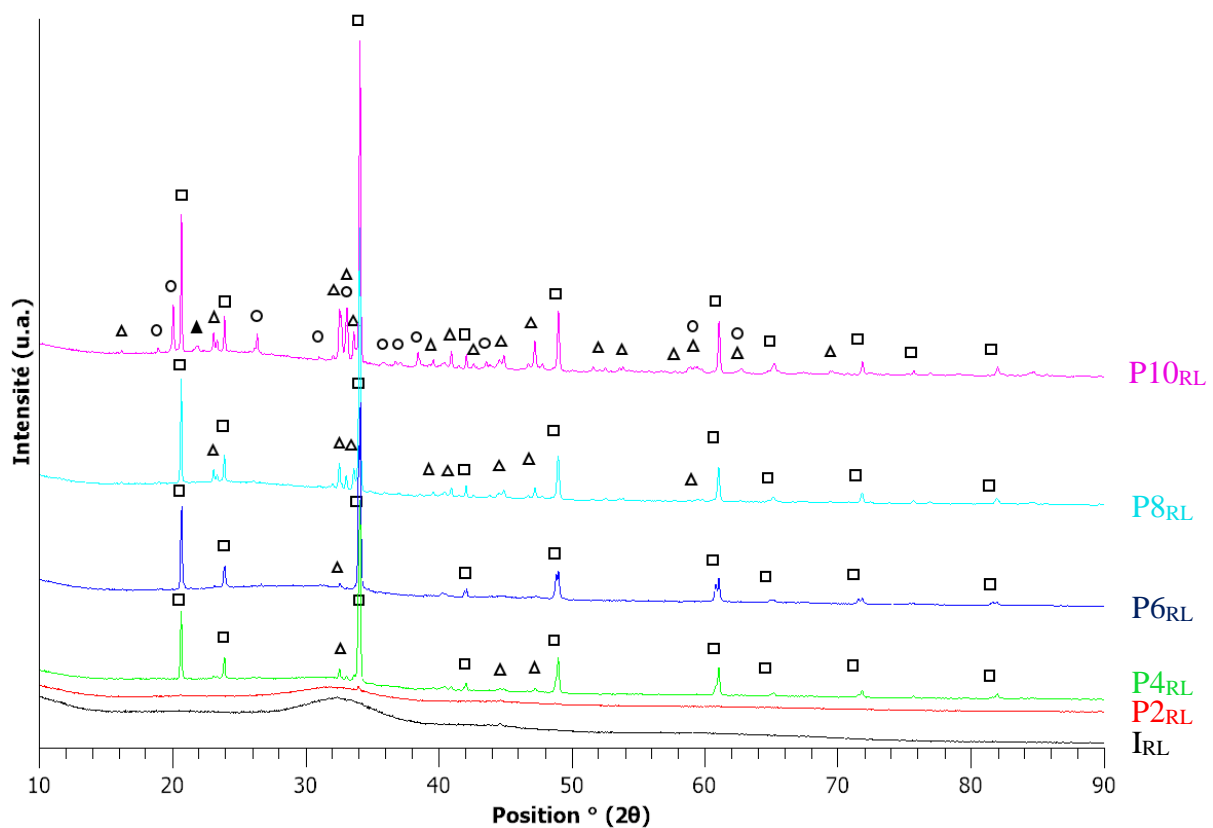
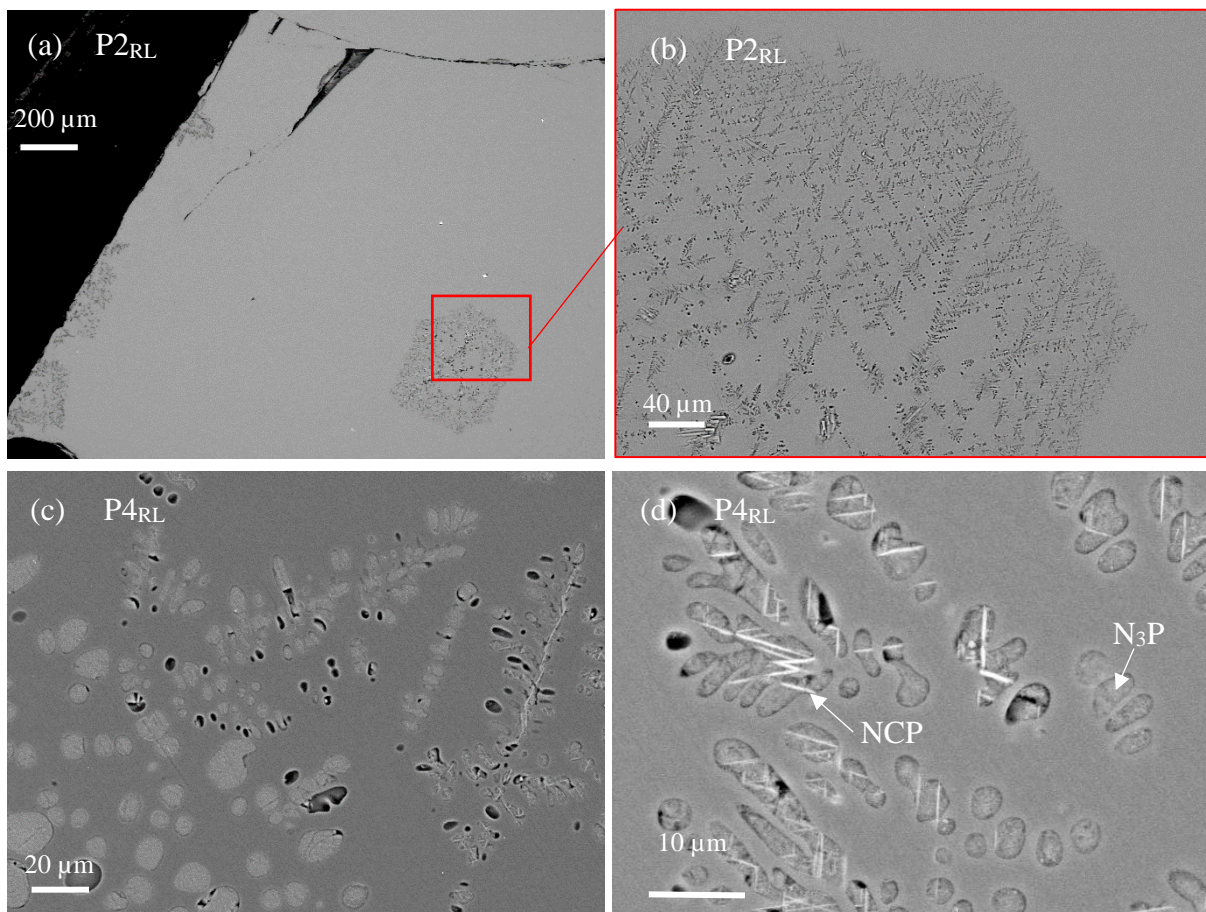


Figure 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons  $P_{xRL}$  refroidis lentement à  $1\text{ °C.min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ °C}$ .  $\square$  :  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (00-031-1318),  $\circ$  :  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (04-018-4331),  $\triangle$  :  $\text{NaCaPO}_4$  (04-0016-6900),  $\blacktriangle$  :  $\text{SiO}_2$  cristobalite (04-013-9484).

La littérature [8] a mis en évidence que la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pure possède deux formes allotropiques stables, la phase  $\alpha$ , quadratique à basse température (jusqu'à  $320\text{-}340\text{ °C}$ ), et la phase  $\gamma$ , cubique à haute température. Alors que pour les échantillons trempés il n'est pas surprenant d'obtenir la phase haute température qui a pu être figée et maintenue dans un état métastable au cours du refroidissement rapide, ceci pose question dans le cas des refroidissements lents. Nous discuterons ce point dans la partie 4.1.1 de ce chapitre.

Les observations MEB sont présentées en Figure 8. L'échantillon  $P_{2RL}$  fait apparaître une cristallisation très limitée, localisée dans le volume de l'échantillon et sur les bords (Figure 8 (a)) qui est attribuée à la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  d'après les études DRX (Figure 7). La cristallisation sur les bords de l'échantillon laisse à penser que celle-ci est hétérogène. Pour les échantillons  $P_{4RL}$ ,  $P_{6RL}$ , et  $P_{8RL}$ , les phases observées sont de plus en plus abondantes, dispersées dans le volume des échantillons et de même nature ( $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{NaCaPO}_4$ ). De plus, pour ces trois échantillons, les domaines cristallisés ont des dimensions du même ordre de grandeur (entre 1 et  $20\text{ }\mu\text{m}$ ). Cependant, la microstructure de  $P_{2RL}$ ,  $P_{4RL}$ ,  $P_{6RL}$ , et  $P_{8RL}$  varie de façon importante avec la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  : l'aspect dendritique de la cristallisation clairement observé pour l'échantillon  $P_{2RL}$  (Figure 8 (a,b)), devient plus confus pour les échantillons  $P_{4RL}$  et  $P_{6RL}$  (Figure 8 (c,d), (e,f)). Il tend à évoluer vers une microstructure plus globulaire ressemblant

davantage à une séparation de phase liquide-liquide, avec cristallisation conjointe de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (phase grise sur les clichés) et  $\text{NaCaPO}_4$  (sous forme d'aiguilles sur les clichés et de couleur blanche car renfermant du calcium ( $Z=20$ )) au sein des domaines. Pour l'échantillon  $\text{P8}_{\text{RL}}$ , la microstructure montre la croissance dendritique des deux phases (plus visible sur les clichés EDX en analyse du phosphore, encart Figure 8 (g)). La microstructure de l'échantillon  $\text{P10}_{\text{RL}}$  est, quant à elle, encore plus complexe. En haut de l'échantillon, une région séparée au niveau macroscopique est observable (zone entourée en pointillés sur la Figure 8 (i)). Elle provient vraisemblablement de la coalescence de zones riches en  $\text{SiO}_2$  observées dans le même échantillon trempé ( $\text{P10}_{\text{Tr}}$ ). Au sein de cette région séparée macroscopiquement, une séparation de phase secondaire est clairement mise en évidence avec formation de globules bien sphériques riches en phosphore (Figure 8 (i), encart (1)) et d'aiguilles de silice (Figure 8 (i), encart (2)). En dehors de cette région, dans le volume de l'échantillon, des cristallisations de microstructure complexe et de grande dimension (elles peuvent atteindre plusieurs centaines de microns) sont observées (Figure 8 (j)). Elles contiennent les phases cristallines  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .



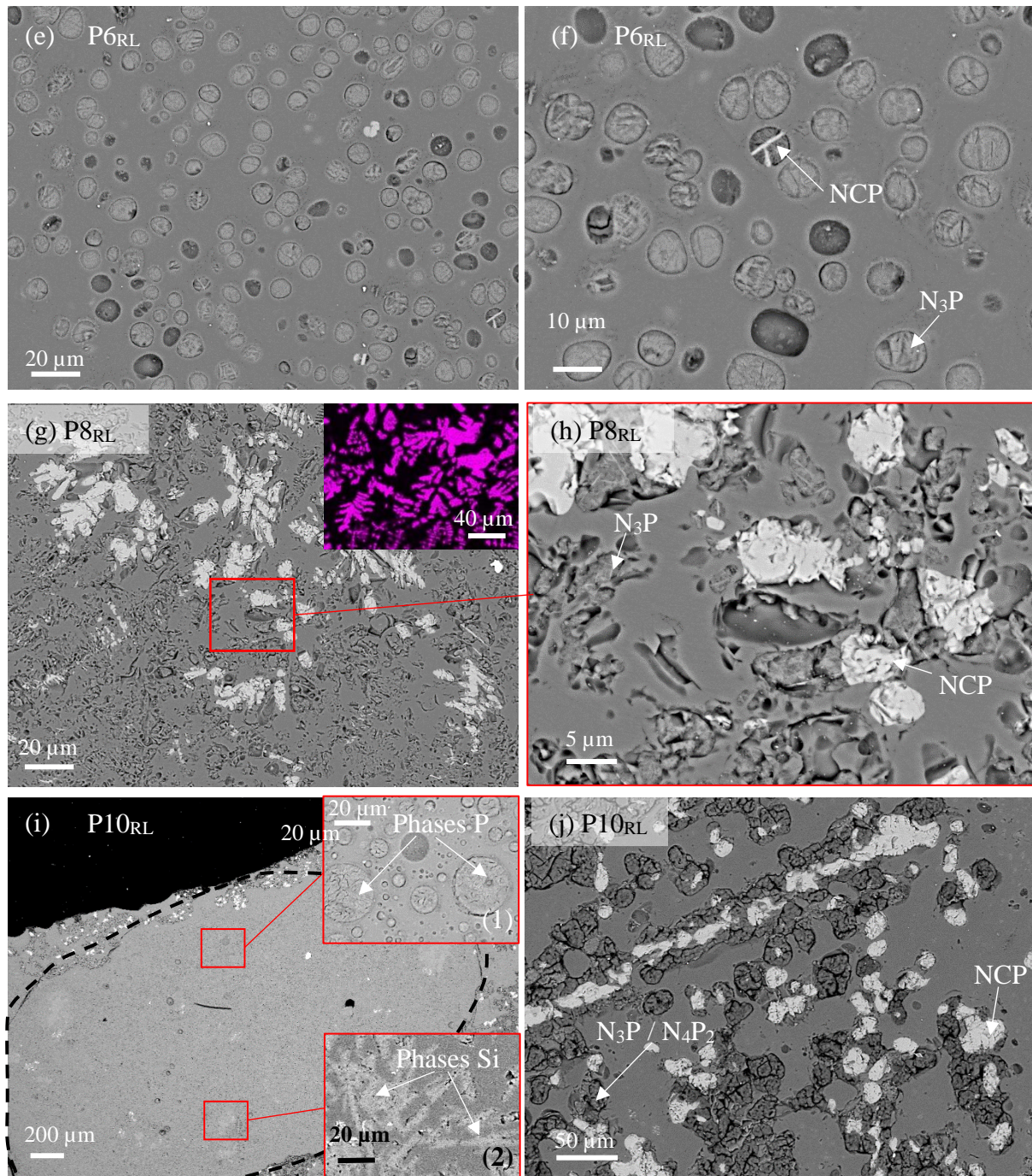


Figure 8 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons refroidis lentement à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (a) P2<sub>RL</sub>, (b) zoom de P2<sub>RL</sub> dans la zone entourée en (a), (c) P4<sub>RL</sub>, (d) zoom de P4<sub>RL</sub>, (e) P6<sub>RL</sub>, (f) zoom de P6<sub>RL</sub> selon la zone entourée en (e), (g) P8<sub>RL</sub>, (h) zoom de P8<sub>RL</sub> selon la zone entourée en (g), (i) P10<sub>RL</sub> (haut de l'échantillon), l'encart correspond à la zone entourée de (i), (j) P10<sub>RL</sub> (volume de l'échantillon). N<sub>3</sub>P =  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ , NCP = NaCaPO<sub>4</sub>, N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> = Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

L'évolution de la microstructure des échantillons refroidis lentement avec la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> montre très clairement **la tendance croissante du liquide aluminoborosilicaté à rejeter hors de sa structure une quantité croissante d'unités phosphatées** (d'abord sous forme uniquement isolée PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, puis sous forme de dimères P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>). Ceci a lieu dès les plus faibles teneurs étudiées dans ce travail (2 % mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P2<sub>RL</sub>). Par ailleurs, une proportion croissante de calcium tend à s'associer aux unités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, conduisant à une forte cristallisation de la phase

mixte  $\text{NaCaPO}_4$  pour les teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  les plus élevées ( $\geq 8$  %mol  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P8}_{\text{RL}}$  et  $\text{P10}_{\text{RL}}$ ). La forte tendance à la démixtion du système étudié ici lors de l'ajout de quantités croissantes de phosphore et la forte tendance à la cristallisation des unités phosphatées sous forme de phases de natures variées ( $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) rend très difficile, à partir de la seule connaissance de la microstructure finale des échantillons après refroidissement lent, la détermination d'un scénario de succession des phénomènes intervenant au cours du refroidissement en fonction de la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 3.3. Etude quantitative de la cristallisation des échantillons de la série Px

#### 3.3.1. Quantification de la cristallisation pour les échantillons trempés de la série Px

La taille nanométrique des zones séparées enrichies en phosphore (Figure 5) ne permet pas de quantifier la cristallisation par analyse d'image. Celle-ci a donc été estimée par DRX pour les échantillons  $\text{P6}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  (pour lesquels la cristallisation de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  est significative (Figure 2)). Ceci a été réalisé par affinement Rietveld (Chapitre 2, § 3. 2) à partir des diagrammes DRX enregistrés avec l'étalon cristallisé  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La difficulté de cette estimation réside dans le caractère désordonné de la structure de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ . La description de la structure est rendue difficile par le désordre d'orientation des tétraèdres  $\text{PO}_4$ , ce qui conduit à la construction de nombreux modèles différents dans la littérature (fiches ICDD 00-031-1318, 04-008-9675, 04-009-5232, structures de Wiench and Jansen [9] ou Harrison et al. [10]). Cependant, les affinements réalisés à partir des modèles de la littérature ne permettent pas de modéliser correctement les intensités de nos diffractogrammes, ce qui signifie que les descriptions structurales de ces modèles ne correspondent pas à celle de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  obtenue ici.

Ainsi, un modèle structural a été construit dans notre étude, avec l'aide de P. Loiseau et G. Wallez de l'IRCP, en se basant sur la structure la plus simple de la littérature, décrite par Harrison et al. [10]. Les détails de ce modèle et les affinements obtenus sont présentés en Annexe 7.

Avec ce modèle, il est possible d'estimer la proportion massique de phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  qui cristallise au sein des échantillons  $\text{P6}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P8}_{\text{Tr}}$ . La structure de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  observée ici n'étant pas connue, ce modèle ne permet pas de déterminer précisément la teneur en  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  au sein des échantillons mais en donne une idée raisonnable. Ce résultat est à comparer avec la proportion massique maximale de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  susceptible de cristalliser dans ces échantillons, calculée à partir de la totalité du phosphore introduit (calcul détaillé en Annexe 8). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2. Il apparaît que les échantillons sont fortement cristallisés, malgré l'importante vitesse de refroidissement (trempe estimée à  $10^4$  °C.min<sup>-1</sup> [11]). Ces



résultats confirment la très forte tendance du phosphore à être rejeté du réseau vitreux et à cristalliser en particulier sous forme de phosphate de sodium  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

**Tableau 2 : Comparaison de la proportion massique de phase cristallisée  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  obtenue par affinement Rietveld et de la proportion massique maximale de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  susceptible de cristalliser pour les échantillons P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub>.**

Echantillon	Proportion massique de phase cristallisée $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ (Rietveld)	Proportion massique maximale de $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ susceptible de cristalliser
P6 <sub>Tr</sub>	$30 \pm 6$	29,5
P8 <sub>Tr</sub>	$42 \pm 5$	38,4

L'affinement n'a pas été réalisé pour les échantillons P4<sub>Tr</sub> et P10<sub>Tr</sub> car P4<sub>Tr</sub> ne présente pas des pics de diffraction suffisamment intenses et P10<sub>Tr</sub> fait apparaître d'autres phases ( $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) mal cristallisées.

### 3.3.2. Quantification de la cristallisation pour les échantillons refroidis lentement

Pour les échantillons refroidis lentement, la quantification de la cristallisation est basée sur les analyses des clichés de microscopie électronique, qui permettent de s'affranchir du modèle structural. Pour ce faire, une mosaïque d'images MEB a été réalisée sur une surface représentative de l'échantillon (supérieure à  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) (voir méthode Chapitre 2, § 3.3). Les contrastes chimiques de la matrice vitreuse et de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  étant très proches (Figure 8 (d), (f), (h)), l'analyse des clichés MEB n'est pas possible telle quelle. Ainsi, pour accéder à la proportion surfacique de phases cristallisées phosphatées, la mosaïque est réalisée en faisant préalablement des cartographies EDX des échantillons. La proportion surfacique de phases cristallisées ainsi déterminée, la démarche est ensuite la même que dans le cas du Chapitre 3, § 3.1.3.2). Cette démarche est détaillée en Annexe 6, I. Les hypothèses pour ces calculs sont les suivantes :

- La distribution des cristaux au sein des échantillons étant homogène et isotrope, et la surface analysée étant suffisamment grande par rapport à la taille des cristaux, les fractions surfaciques ainsi déterminées sont supposées équivalentes aux fractions volumiques [12].
- On considérera que toutes les phases cristallisées correspondent à  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et ainsi ont toutes la densité de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . En effet, même si dans les échantillons refroidis lentement P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>,  $\text{NaCaPO}_4$  cristallise avec  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Figure 7),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  reste très majoritaire, et les densités de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{NaCaPO}_4$  sont proches (2,665 et 3,105 respectivement). L'erreur introduite n'est donc pas significative comparée à l'erreur sur la proportion de phase cristallisée. La densité du verre résiduel est quant à elle estimée

à 2,5, par comparaison avec des données du CEA obtenues sur des verres de composition proche.

La relation utilisée pour traduire la proportion volumique en proportion massique est détaillée en Annexe 6, I. (Equation 1) et les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3. Ils sont comparés à la proportion massique maximale de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  susceptible de cristalliser (détail des calculs en Annexe 8).

**Tableau 3 : Résultats obtenus pour la quantification de la cristallisation de P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> par analyse MEB-EDX (imagerie), comparés à la proportion massique maximale de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  susceptible de cristalliser.**

Echantillon	Proportion volumique cristallisée	Proportion massique cristallisée	Proportion massique maximale de $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ susceptible de cristalliser
P4 <sub>RL</sub>	17 ± 3	16 ± 3	20,1
P6 <sub>RL</sub>	25 ± 3	24 ± 3	29,5
P8 <sub>RL</sub>	34 ± 4	33 ± 4	38,4

**Ces résultats de quantification confirment bien les observations faites au MEB et par DRX montrant la très forte tendance du phosphore à être rejeté du réseau vitreux et à cristalliser.** La proportion massique de phases cristallisées se rapproche de la teneur massique maximale attendue si tout le phosphore présent se retrouve sous forme de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Ceci est cohérent avec l'ordre de grandeur de la cristallisation réalisé par affinement Rietveld pour les échantillons trempés. Rappelons ici que l'estimation de la cristallisation faite pour les échantillons trempés P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub> n'avait pas vocation à donner une valeur précise mais à en estimer un ordre de grandeur.

### 3.3.3. Répartition de $\text{P}_2\text{O}_5$ au sein des échantillons

A partir de l'ensemble de ces résultats, il est possible de déterminer la fraction molaire de  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui reste dans la matrice (verre résiduel) et celle qui migre dans les phases cristallisées. Pour cela, les données suivantes ont été utilisées :

- Comme précédemment, les phases cristallisées  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  sont assimilées à la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . La valeur de la masse molaire utilisée correspond donc à celle de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (les masses molaires de ces deux phases sont très proches : 82 et 79  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement pour  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{NaCaPO}_4$ . La valeur est donnée en mole de composé).
- La masse molaire du verre résiduel est calculée à partir de la composition déterminée par EDX (63  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les trois échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>).
- La fraction molaire de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  correspond à 25 %mol (même valeur pour  $\text{NaCaPO}_4$ ).

Les équations utilisées pour ces calculs sont détaillées en Annexe 6, I. (Equations 2, 3 et 4) et les résultats sont présentés dans le Tableau 4. Les bilans de matière (Annexe 6, III.) permettent de vérifier la cohérence des résultats obtenus.

**Tableau 4 : Résultats obtenus pour la répartition de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au sein de la matrice vitreuse et dans les phases séparées pour les échantillons P<sub>4RL</sub>, P<sub>6RL</sub> et P<sub>8RL</sub>.**

Echantillon	Proportion de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dans les phases séparées	Proportion de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> restant dans le verre
P <sub>4RL</sub>	80 ± 3	20 ± 3
P <sub>6RL</sub>	89 ± 2	11 ± 2
P <sub>8RL</sub>	92 ± 2	8 ± 2

Ces résultats confirment encore une fois que **le phosphore tend majoritairement à se séparer du réseau silicaté pour cristalliser dans des phases séparées**. Cela est cohérent avec le fait que, d'après la littérature (Chapitre 1, § 3.2.2.1), dans des systèmes riches en alcalins et alcalino-terreux, le phosphore est très majoritairement sous forme d'entités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (P<sup>0</sup>) orthophosphates isolées du réseau silicaté [6,7,13–17].

### 3.4. Bilan de l'étude microstructurale

Les phases cristallines observées dans les échantillons de la série Px sont regroupées dans le Tableau 5.

**Tableau 5 : Récapitulatif des différentes phases cristallines formées lors de l'étude de la série Px (ε devant le nom de la phase signifie que celle-ci est présente en très faible proportion).**

Echantillon	Phases cristallines	Type de séparation de phase et/ou cristallisation
I <sub>Tr</sub>	-	-
P <sub>2Tr</sub>	-	-
P <sub>4Tr</sub>	γ-Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Non déterminée
P <sub>6Tr</sub>	γ-Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Non déterminée
P <sub>8Tr</sub>	γ-Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Démixtion du liquide (nucléation-croissance) + cristallisation
P <sub>10Tr</sub>	γ-Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> γ-Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ε NaCaPO <sub>4</sub>	Démixtion du liquide + cristallisation

Echantillon	Phases cristallines	Type de séparation de phase et/ou cristallisation
I <sub>RL</sub>	-	-
P2 <sub>RL</sub>	$\gamma$ -Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Croissance dendritique
P4 <sub>RL</sub>	$\gamma$ -Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> $\epsilon$ NaCaPO <sub>4</sub>	Coexistence complexe de cristallisation dendritique et de démixtion du liquide + cristallisation
P6 <sub>RL</sub>	$\gamma$ -Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> $\epsilon$ NaCaPO <sub>4</sub>	Démixtion du liquide + cristallisation
P8 <sub>RL</sub>	$\gamma$ -Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> NaCaPO <sub>4</sub>	Coexistence complexe de cristallisation dendritique et de démixtion du liquide + cristallisation
P10 <sub>RL</sub>	$\gamma$ -Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> NaCaPO <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> SiO <sub>2</sub> (cristobalite)	Coexistence complexe de cristallisation dendritique et de démixtion du liquide + cristallisation

L'analyse microstructurale a permis de mettre en évidence que **l'oxyde de phosphore a une limite de solubilité comprise entre 2 et 4 %mol pour les échantillons trempés et inférieure à 2 %mol pour les échantillons refroidis lentement**. Cependant, dans ce dernier cas, la cristallisation reste faible (Figure 8 (a)). Par ailleurs, la limite de démixtion macroscopique de la fonte intervient pour une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comprise entre 10 et 12 %mol. De plus, la nature des phases cristallisées (phases Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> majoritairement) ainsi que les proportions très importantes de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les phases séparées montrent **que le phosphore s'incorpore majoritairement sous forme d'unités isolées qui tendent à se séparer du réseau silicaté pour cristalliser dans des phases séparées**.

#### 4. Etude structurale de la phase $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Dans l'étude microstructurale des échantillons trempés et refroidis lentement de la série Px, la phase cristalline  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été mise en évidence. Nous détaillerons ici la description de cette phase et nous verrons comment sa composition et sa structure peuvent évoluer.

##### 4.1. Caractéristiques structurales de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

###### 4.1.1. Forme allotropique haute température

La phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> possède deux formes allotropiques et la transition de phase (réversible) entre ses deux structures se situe entre 320 et 340 °C [8,10,18,19]. La structure basse température ( $\alpha$ )

est quadratique tandis que la structure haute température ( $\gamma$ ) est cubique. Ces structures ont été décrites dans le Chapitre 1 (§ 3.2.4.1) et sont constituées d'entités orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  non connectées les unes aux autres et entourées d'ions  $\text{Na}^+$  (Chapitre 1, Figure 20). Au sein de la série Px, quel que soit le type de refroidissement, seule la phase haute température est observée (Figures 4 et 7). Si ce résultat est attendu pour les échantillons trempés, il se révèle a priori plus surprenant pour les échantillons refroidis lentement.

La littérature a mis en évidence que la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pouvait être dopée par de nombreux éléments, par substitution de Na ou de P, ce qui a pour conséquence de stabiliser la phase cubique haute température de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Dans notre étude cette hypothèse est envisagée avec deux possibilités de substitution : substitution partielle du sodium par du calcium ou du phosphore par du silicium.

#### 4.1.2. Variation du paramètre de maille

Le paramètre de maille  $a$  de la phase cubique  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  présente dans les échantillons trempés  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  et dans les échantillons refroidis lentement  $\text{P4}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P8}_{\text{RL}}$  et  $\text{P10}_{\text{RL}}$  a été déterminé par affinement des diffractogrammes suivant la méthode de Le Bail (Figure 9). Le paramètre de maille théorique de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  est égal à 7,425 Å [20].

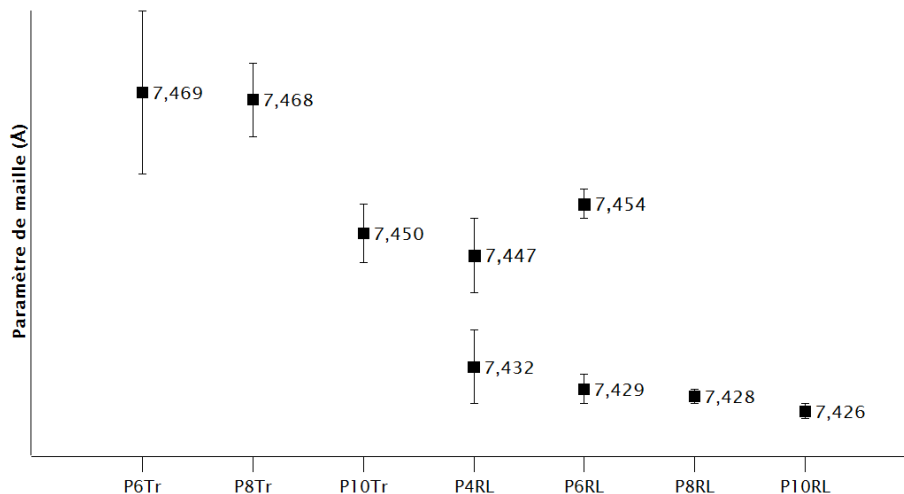


Figure 9 : Evolution du paramètre de maille  $a$  de la phase cubique  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  présente dans les échantillons trempés  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  et les échantillons refroidis lentement  $\text{P4}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P6}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P8}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P10}_{\text{RL}}$ . Les échantillons  $\text{P4}_{\text{RL}}$  et  $\text{P6}_{\text{RL}}$  présentent deux phases cubiques avec deux paramètres de maille différents.

Le paramètre de maille de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  formé dans les échantillons trempés est globalement plus élevé que celui des échantillons de même composition refroidis lentement (et plus élevé que celui de la phase pure  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ ). Cela peut s'expliquer par la différence de vitesse de refroidissement, les échantillons trempés étant figés à une température plus élevée que les échantillons refroidis lentement. L'influence de la température sur le paramètre de maille de la phase a été vérifiée par l'étude de DRX in situ menée sur  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ . Le refroidissement contrôlé (à

partir de 1100 °C) de cet échantillon montre une augmentation de la valeur de l'angle de diffraction du pic principal de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $2\theta \approx 34^\circ$ ) lors de la descente en température, ce qui correspond à une diminution du paramètre de maille (Annexe 9).

Au sein des échantillons trempés, une différence significative est observée entre  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  et les deux autres échantillons,  $\text{P6}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P8}_{\text{Tr}}$ . La vitesse de refroidissement (trempe par écrasement entre plaques métalliques) de ces trois échantillons étant a priori la même, cela suggère que la différence pourrait être due à une variation structurale de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Les analyses MEB (Figure 5) montrent que  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  possède des phases séparées de taille plus importante que  $\text{P6}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  qui pourraient être formées dès 1100 °C, ce qui pourrait être à l'origine de la différence de paramètre de maille observée.

Concernant les échantillons refroidis lentement, les paramètres de maille de  $\text{P8}_{\text{RL}}$  et  $\text{P10}_{\text{RL}}$  et les paramètres de maille principaux des échantillons  $\text{P4}_{\text{RL}}$  et  $\text{P6}_{\text{RL}}$  (7,432 et 7,429 Å respectivement, l'indication de deux valeurs de paramètres de maille pour ces échantillons est discutée ci-après) sont proches de ceux de la phase pure (7,425 Å [20]). Les échantillons  $\text{P4}_{\text{RL}}$  et  $\text{P6}_{\text{RL}}$  font apparaître deux paramètres de maille différents (Figure 9). Cela se traduit sur les diagrammes DRX par un dédoublement des pics : chaque pic correspondant à la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  ne présente pas un mais deux maxima. Ce phénomène est plus marqué pour  $\text{P6}_{\text{RL}}$  (Figure 10, pic à  $2\theta \approx 61^\circ$ ) et n'a pas été observé pour les échantillons  $\text{P8}_{\text{RL}}$  et  $\text{P10}_{\text{RL}}$ .

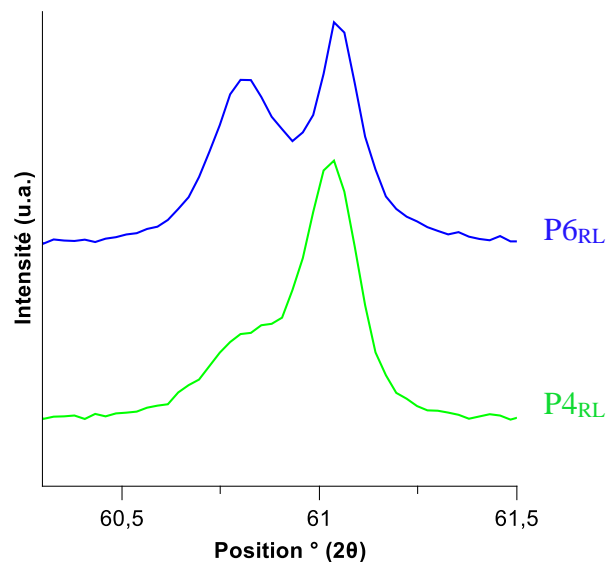


Figure 10 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur l'intervalle [60,3 ; 61,5] des échantillons  $\text{P4}_{\text{RL}}$  et  $\text{P6}_{\text{RL}}$  refroidis lentement à  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis 1100 °C.

Ce dédoublement concerne tous les pics de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ . Ainsi, il semble qu'il existe deux phases de type  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  de structures très proches qui coexistent et qui se sont formées (simultanément ou successivement) lors du refroidissement. Ces phases auraient le même système cristallin et groupe d'espace mais une variation au sein de la structure qui cause la modification du paramètre de maille de celle-ci. Ceci pourrait également être expliqué par la

présence de Ca ou Si dans la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ , ce que nous développerons dans la partie suivante.

La DRX en température de l'échantillon P6<sub>Tr</sub> confirme que la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  a une structure qui évolue, des pics secondaires apparaissent au pied du pic majoritaire lors de la descente en température (voir Annexe 9).

## 4.2. Caractéristiques chimiques de $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$

### 4.2.1. Présence de Ca dans la phase $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$

#### 4.2.1.1. Analyses MEB-EDX

Les analyses chimiques par MEB-EDX des échantillons refroidis lentement ont montré que les phases séparées contenant la phase cristalline  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  ne sont pas pures, elles sont enrichies en calcium (Tableau 6). Le Tableau 6 montre la composition des phases séparées des échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>. Les échantillons P2<sub>RL</sub> et P10<sub>RL</sub> ne sont pas présentés car la taille des phases séparées de P2<sub>RL</sub> ne permet pas de les sonder spécifiquement et l'échantillon P10<sub>RL</sub> présente une microstructure très complexe (plusieurs domaines macroscopiques). On remarque également la présence d'une faible teneur en  $\text{SiO}_2$  dans les phases séparées, ce qui sera discuté en § 4.2.2.

Par ailleurs, plus la teneur en CaO augmente dans les phases séparées, plus elle diminue dans la matrice vitreuse (Tableau 7). Ces analyses des matrices vitreuses mettent également en évidence que **le calcium a une tendance plus importante que le sodium à se séparer du réseau vitreux** (le ratio  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{CaO}]$  augmente dans la matrice vitreuse entre les échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>). Ceci avait déjà été observé dans le Chapitre 3, § 3.2.2.3.

**Tableau 6 :** Analyses par MEB-EDX des compositions des phases séparées des échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> en %mass (avec l'erreur correspondant à l'écart type sur la mesure) et %mol (conversion par calcul avec la valeur moyenne de l'analyse en %mass).

Echantillon		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub> *
P4 <sub>RL</sub>	%mass	46,2 ± 0,4	47,0 ± 0,9	8,0 ± 0,7	0,5 ± 0,1
	%mol	26,5	61,2	11,6	0,7
P6 <sub>RL</sub>	%mass	46,5 ± 1,0	44,6 ± 0,9	10,5 ± 0,5	0,7 ± 0,3
	%mol	26,3	57,8	15,0	0,9
P8 <sub>RL</sub>	%mass	46,7 ± 0,5	44,0 ± 1,2	7,2 ± 0,4	0,9 ± 0,3
	%mol	27,8	60,1	10,9	1,3

\* L'écart type sur la mesure de  $\text{SiO}_2$  est donné à titre indicatif dans la mesure où la teneur de cet oxyde est très faible.

Tableau 7 : Analyses par MEB-EDX des compositions des verres résiduels des échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> en %mass (avec l'erreur correspondant à l'écart type sur la mesure) et %mol (conversion par calcul avec la valeur moyenne de l'analyse en %mass).

Echantillon		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Ratio [Na <sub>2</sub> O]/[CaO]
P4 <sub>RL</sub>	%mass	52,3 ± 0,7	27,2 ± 0,3	4,1 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,2 ± 0,4	10,6	6,6 ± 0,4
	%mol	55,2	27,7	4,6	2,0	1,0	9,5	6,0
P6 <sub>RL</sub>	%mass	56,6 ± 0,7	23,0 ± 0,3	2,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1	1,7 ± 0,4	12,9	10 ± 0,4
	%mol	59,4	23,4	2,6	2,1	0,7	11,7	9,0
P8 <sub>RL</sub>	%mass	60,2 ± 0,8	19,1 ± 0,4	0,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	2,1 ± 0,4	14,4	31,8 ± 0,5
	%mol	63,5	19,5	0,7	2,2	0,9	13,1	27,9

\* La valeur de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été déterminée par différence, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'étant pas analysé en MEB-EDX. Ainsi, il n'y a pas de valeur d'écart type qui lui a été attribué.

La présence de calcium dans les phases séparées suggère que du calcium s'incorpore à la phase cristalline Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en se substituant au sodium. Ceci a déjà été observé dans la littérature, avec la formation de la solution solide Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> [20,21].

#### 4.2.1.2. Analyses Raman

Les phases séparées de l'échantillon P6<sub>RL</sub> ont été analysées par cartographie Raman. Ce type de cartographie consiste à enregistrer des spectres Raman à intervalle régulier sur une surface définie. La surface analysée ici est présentée en Figure 11, on peut y observer des phases séparées et la matrice vitreuse.

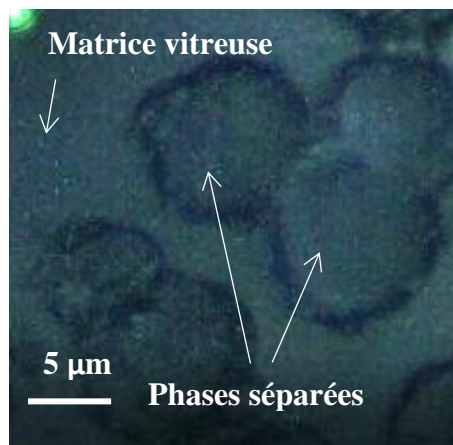


Figure 11 : Zone analysée en cartographie Raman, vue au microscopique optique.

Pour cette cartographie, l'analyse s'est concentrée sur la gamme entre 800 et 1200 cm<sup>-1</sup> (Figure 12). Dans cette gamme, deux pics sont identifiables : l'un, vers 940 cm<sup>-1</sup> est attribué aux modes d'élongation symétrique ν<sub>1</sub> des unités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, l'autre, plus large entre 1000 et 1200 cm<sup>-1</sup> correspond aux modes de vibration des unités silicatées (l'analyse détaillée des spectres Raman



sera faite en § 5.1.2.2). Ici nous étudions l'environnement chimique des phosphates, nous considérerons donc le pic  $\nu_1$  des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  (vers  $940 \text{ cm}^{-1}$ ). La Figure 12 présente les trois types de spectres collectés sur la zone présentée en Figure 11. Le premier correspond au spectre de la matrice (Figure 12(c)) tandis que les deux autres proviennent des phases séparées (Figure 12 (a) et (b)). Les pics  $\nu_1$  de (a) et (b) (phases séparées) diffèrent par leur position et par leur forme. Le pic (b) se situe à plus faible nombre d'onde que le (a) ( $939 \text{ cm}^{-1}$  pour (b) contre  $943 \text{ cm}^{-1}$  pour (a)). Par ailleurs, alors que la forme de (a) est proche d'une courbe du type mélange gaussien-lorentzien, celle de (b) est complexe : elle est constituée d'un pic fin avec un épaulement sur la droite du pic, ce qui conduit à une largeur à mi-hauteur plus faible (autour de  $23 \text{ cm}^{-1}$  pour (b) contre  $30 \text{ cm}^{-1}$  pour (a)). **La différence de position et de largeur des pics  $\nu_1$  peut s'expliquer par la présence de Ca dans ces phases et des environnements sodocalciques variables des unités  $\text{PO}_4^{3-}$ .** En effet, pour un environnement sodocalcique des unités  $\text{PO}_4^{3-}$ , le nombre d'onde du pic  $\nu_1$  est supérieur à celui des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  uniquement compensées par Na ( $950 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du verre de composition  $50 \text{ SiO}_2 - 9,3 \text{ Na}_2\text{O} - 37 \text{ CaO} - 3,7 \text{ P}_2\text{O}_5$  [22] et  $940 \text{ cm}^{-1}$  dans un système purement sodique [23]). Ainsi, dans le cas présent, pour le pic  $\nu_1$  de type (b), la contribution des atomes de calcium à l'environnement des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  serait faible mais non nulle comme le prouve l'épaulement visible sur la droite du pic  $\nu_1$ . Dans le cas du pic  $\nu_1$  (a), l'environnement des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  est plus riche en Ca, l'environnement mixte est plus prononcé ce qui conduit à un pic globalement plus large (largeur à mi-hauteur supérieure à celui (b)) et déplacé vers les nombres d'onde plus élevés.

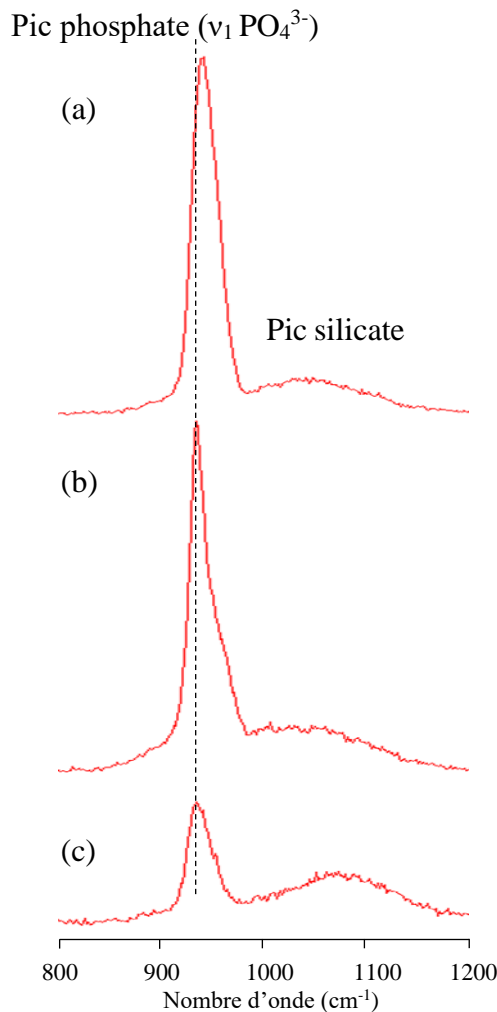


Figure 12 : Spectres Raman entre 800 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  de l'échantillon P6<sub>RL</sub> obtenus (a) et (b) au sein des phases séparées, (c) dans la matrice vitreuse.

Pour réaliser des cartographies Raman, le pic  $\nu_1$  des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  est modélisé par un mélange de gaussiennes et de lorentziennes (Figure 13). Dans le cas des pics  $\nu_1$  de type (b), le fit ne permet pas de modéliser l'épaule à droite du pic mais rend compte de sa position et de sa largeur à mi-hauteur, éléments qui différencient les deux types de pics pour  $\text{PO}_4^{3-}$  des phases isolées (Figure 12 (a) et (b)), et rend compte des variations d'environnement de ces unités.

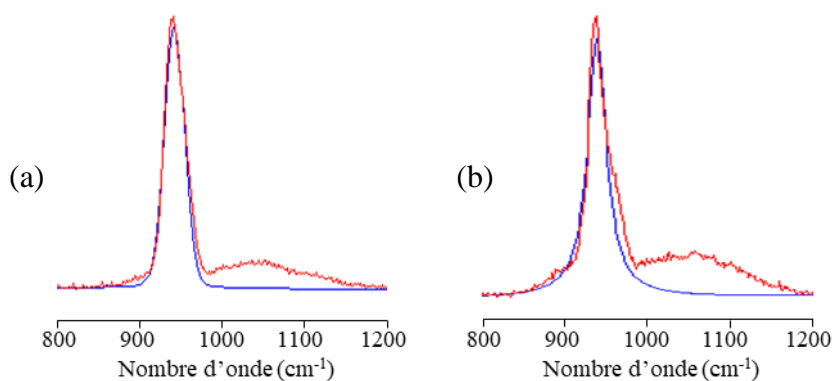


Figure 13 : Modélisation (en bleu) par mélange de gaussiennes et lorentziennes du pic correspondant à la vibration  $\nu_1$  des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  des spectres Raman des phases séparées. (a) correspond à la modélisation du pic (a) de la Figure 12, (b) correspond à la modélisation du pic (b) de la Figure 12.

A partir de ces modélisations, les cartographies peuvent être tracées en fonction des deux paramètres d'intérêt : la position du pic  $\nu_1$  et la largeur de celui-ci (Figure 14). Elles permettent d'identifier clairement la localisation de chacun des deux types de phases séparées (pics type (a) ou (b), voir Figure 12). Les spectres de type (b) (Figure 12) se regroupent dans une zone localisée des phases séparées (entourées en rouge sur les figures suivantes).

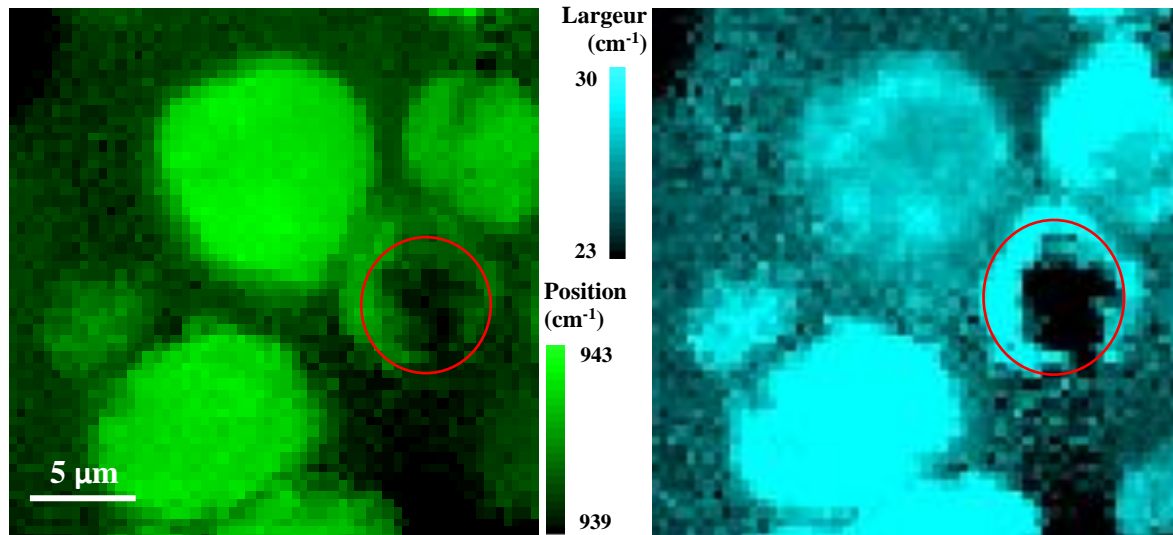


Figure 14 : Cartographie Raman (échantillon P6RL) du pic du mode de vibration  $\nu_1$  des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  (a) position du pic, (b) largeur du pic.

Ces observations soulignent le fait que du calcium s'incorpore dans la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Des travaux reportés dans la littérature ont montré qu'il pouvait y avoir une substitution partielle du sodium par le calcium au sein de la structure de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  avec la formation d'un domaine de solution solide  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  étendu jusqu'à environ  $x = 0,2$  (Chapitre 1, Figure 21) [20,21]. Cette substitution partielle (où deux atomes de sodium sont remplacés par un atome de calcium et une lacune) fait que la forme  $\gamma$  haute température est stabilisée à plus basse température (jusqu'à environ 250 °C). En dessous de 250 °C, la phase  $\gamma$  subit une transition ordre-désordre et la phase obtenue, notée  $\beta$ , est due à l'ordonnement de la phase  $\gamma$  haute température [21]. Cette phase  $\beta$  aurait des paramètres de maille doublés avec une plus grande déformation selon l'axe  $c$  et ce doublement de la maille suggère que la transition ordre-désordre correspond à un ordonnancement des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  et des lacunes sur le sous-réseau cationique. Dans notre étude de la solution solide  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  (voir § 4.3), nous mettons en évidence que la phase  $\gamma$  haute température peut être stabilisée sur tout le domaine de température, c'est-à-dire même à température ambiante. Ainsi, la substitution partielle du sodium par le calcium au sein des cristaux de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  formés dans nos verres (ceci étant possible du fait de la présence d'environ 6 %mol CaO dans la composition de l'ensemble des échantillons de la série Px) pourrait expliquer la présence de la phase  $\gamma$  haute température pour les échantillons refroidis lentement. Pour étudier cette hypothèse, des céramiques de composition  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  ont été synthétisées

et caractérisées par DRX (voir § 4.3). Enfin, ces travaux mettent également en évidence qu'il peut y avoir une variabilité du taux de Ca dans les phases  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  visible notamment par la variation de la position et de la largeur du pic Raman correspondant au mode de vibration  $\nu_1$  des unités  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### 4.2.2. Présence de Si dans la phase $\text{Na}_3\text{PO}_4$

Les analyses EDX ont montré que le calcium n'était pas le seul élément additionnel des phases séparées. On y trouve également une petite fraction de  $\text{SiO}_2$  (moins de 1 %mass) (Figure 15 et Tableau 6 qui regroupe les compositions des phases séparées phosphatées).

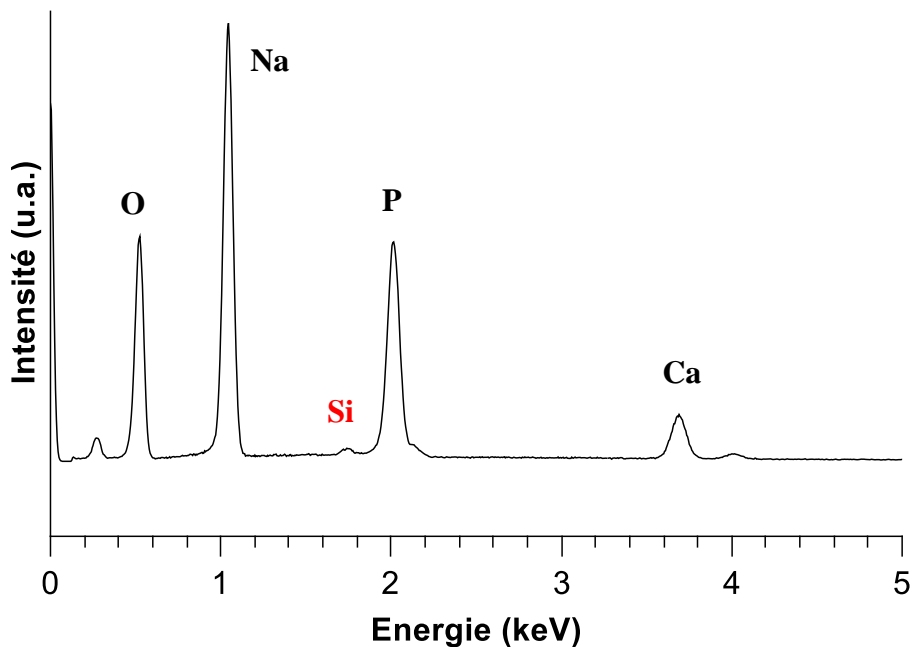


Figure 15 : Spectre EDX des phases séparées enrichies en phosphore, exemple de l'échantillon P8RL.

La présence de  $\text{SiO}_2$  dans les phases séparées pourrait être due à l'incorporation d'une faible quantité de matrice vitreuse. Cependant, elle pourrait aussi résulter de l'incorporation de Si dans la phase cristalline  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . En effet, une solution solide  $\text{Na}_{3(1+x)}\text{Si}_{(1-3x)}\text{P}_{3x}\text{O}_4$ , résultant de la substitution d'un atome de silicium sur le site d'un atome de phosphore, a été mise en évidence par Hooper et al. (leur étude a été réalisée pour des valeurs de x de 0,033 et 0,066) [24]. Cette substitution a pour conséquence de stabiliser la phase haute température  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  et conduit à une augmentation du paramètre de maille de la phase ( $a = 7,48 \text{ \AA}$  d'après Hooper et al. [24] alors que celui de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  pure vaut  $7,425 \text{ \AA}$  [20]). Ainsi, **la présence de Si dans les phases séparées contenant  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pourrait également stabiliser la phase haute température  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ .**

### 4.3. Céramiques $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$

L'analyse chimique (par Raman et MEB-EDX) des phases séparées a mis en évidence que les phases  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  contenaient du calcium et pouvaient contenir du silicium. L'incorporation du calcium dans la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  a fait l'objet d'une étude complète présentée dans cette partie. Pour étudier l'influence du calcium sur la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , des céramiques de composition  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ , avec  $x = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30$  ont été synthétisées et étudiées. Il convient de noter que la synthèse a conduit à la cristallisation d'une phase parasite, la phase  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , qu'il n'a pas été possible de supprimer en jouant sur la température et la durée des traitements thermiques et dont on ne discutera pas ici. Etant donné la présence de cette phase, nous n'avons pas cherché à quantifier la substitution de  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{2+}$ , les valeurs de  $x$  utilisées ici sont indicatives et ne correspondent pas à la teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  réellement incorporée dans la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

#### 4.3.1. Evolution de la forme allotropique de la phase $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$

La Figure 16 présente l'évolution de diffractogrammes des céramiques de composition  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  pour  $x = 0, 0,05, 0,10$  et  $0,15$ . Pour  $x = 0$  (pas de calcium, phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pure), la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  obtenue correspond à la phase  $\alpha$  quadratique, basse température, comme attendu. L'ajout de calcium cause la diminution de la proportion de cette phase pour  $x = 0,05$  et elle ne cristallise plus à partir de  $x = 0,10$ . A l'inverse, l'ajout de calcium cause l'apparition d'une nouvelle phase de type  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Pour  $x = 0,05$ , on observe les pics de la phase cubique  $\gamma$  haute température auxquels s'ajoutent des pics de plus faible intensité (\*) qui n'ont pas pu être identifiés à partir des bases de données de DRX. Par analogie avec les travaux de Kolsi [21], on aurait pu supposer que ces pics, qui s'ajoutent à ceux de la phase  $\gamma$  haute température, soient dus à une modification de cette phase  $\gamma$  à basse température (c'est-à-dire à l'ordonnement de la phase  $\gamma$  à basse température). Toutefois, ces pics ne correspondent pas à ceux observés dans l'étude de Kolsi [21].

Pour  $x = 0,10$ , on trouve également des pics de faible intensité (■) qui s'ajoutent aux pics de la phase cubique  $\gamma$  haute température (□). Dans ce cas, ces pics secondaires sont dus à la transition ordre-désordre sur la distribution des espèces cationiques et des lacunes sur les sites cationiques de la phase  $\gamma$  à basse température (diagramme de DRX en accord avec celui obtenu par Kolsi de la phase  $\beta$  issue de l'ordonnement à basse température de la phase  $\gamma$  haute température [21]).

A partir de  $x = 0,15$  (soit pour  $x = 0,15 ; 0,20 ; 0,25$  et  $0,30$ ), seule la forme allotropique  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{PO}_4$  cubique haute température est observée (i.e. il n'y a plus de pics de faible intensité qui s'ajoutent au diagramme de DRX de la phase  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). La phase  $\text{NaCaPO}_4$  apparaît à partir de  $x = 0,25$  (non montré sur la Figure 16).

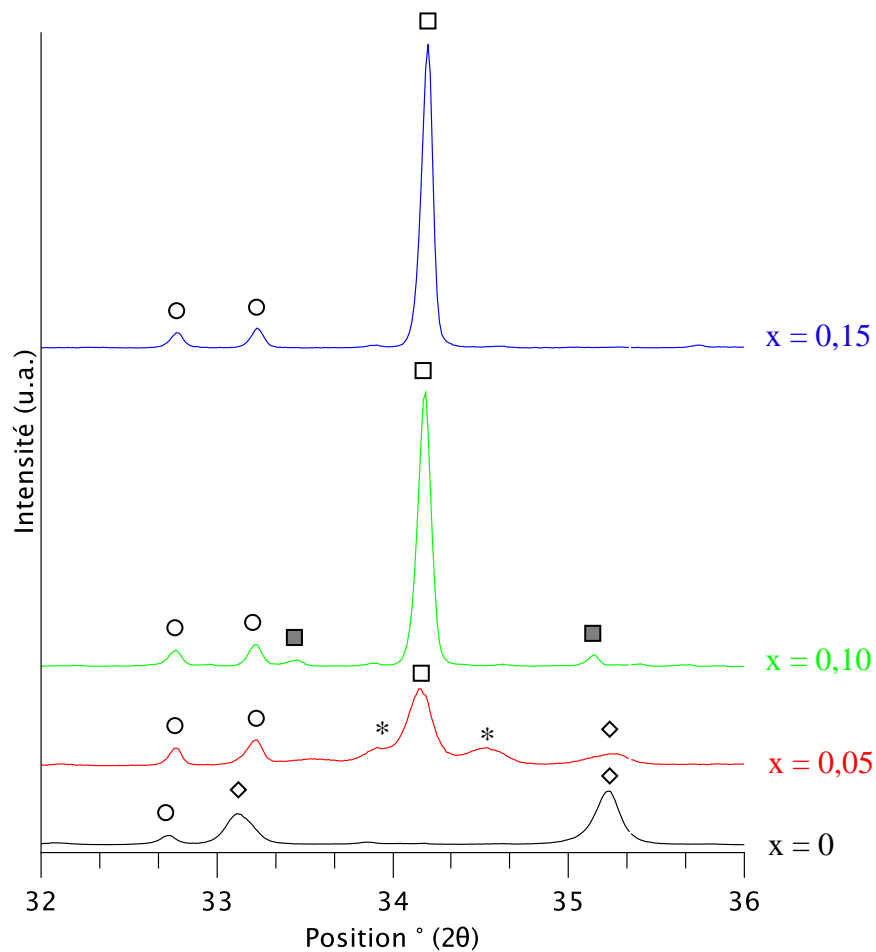


Figure 16 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  avec  $x = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15$ .  $\diamond$  :  $\alpha\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (04-015-4963),  $\square$  :  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (00-031-1318),  $\circ$  :  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (04-018-4331),  $\blacksquare$  :  $\beta\text{-Na}_3\text{PO}_4$  [21], \* pics non identifiés.

L'ajout de calcium à la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  conduit donc à la stabilisation de la phase  $\gamma$  haute température (avec une transition de type ordre-désordre avérée pour  $x = 0,10$  et supposée pour  $x = 0,05$ ).

#### 4.3.2. Evolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en calcium

L'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en CaO dans les céramiques de type  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$  est présentée en Figure 17. Ces résultats montrent que la teneur en CaO n'a que peu d'effet sur le paramètre de maille de la phase  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ , ce qui est en accord avec les travaux d'Irvine et West [20]. En effet, leur étude montre que le paramètre de maille du composé  $\text{Na}_{2,75}\text{Ca}_{0,13}\text{PO}_4$  vaut  $7,427 \text{ \AA}$  (et celui de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  pur vaut  $7,425 \text{ \AA}$  [20]).

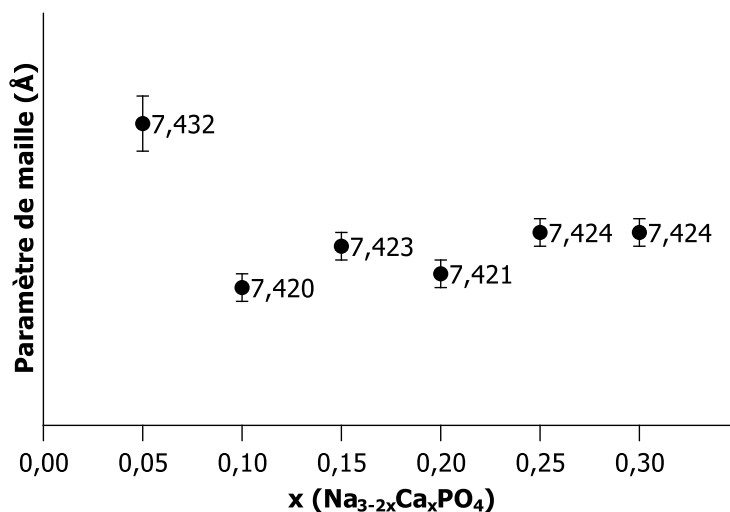


Figure 17 : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour les céramiques Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> avec x = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30.

### 4.3.3. Dédoublément des pics de la phase Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>

Même si dans l'étude de ces céramiques, on n'observe pas de dédoublément de pics de manière aussi prononcée que dans le cas des échantillons P4<sub>RL</sub> et P6<sub>RL</sub> (Figure 10), des épaulements sont visibles sur les pics de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (observables pour x = 0,10 ; 0,20 ; 0,30, exemple en Figure 18).

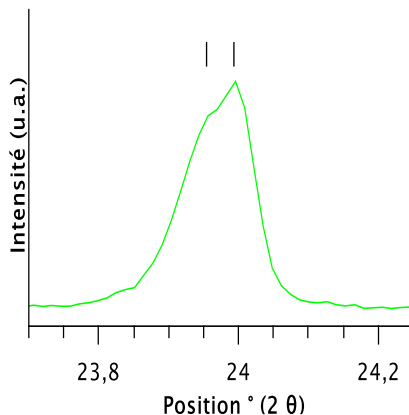


Figure 18 : Diagramme de diffraction des rayons X sur l'intervalle [23,7 ; 24,2] de la céramique Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> avec x = 0,10.

Cependant, le dédoublément de pics de diffraction des rayons X obtenu pour les céramiques Na<sub>3-2x</sub>Ca<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> ne concerne pas tous les pics de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ainsi, le dédoublément observé ici n'est pas strictement identique à celui observé pour les échantillons de la série Px P4<sub>RL</sub> et P6<sub>RL</sub>. Cela suggère toutefois que la présence de Ca dans la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> peut conduire aux dédoubléments de pics mis en évidence pour les échantillons P4<sub>RL</sub> et P6<sub>RL</sub> (Figure 10).

#### 4.4. Etude d'un échantillon sans calcium

Tous les échantillons de la série Px contiennent du calcium (voir composition au Chapitre 2, § 1.2.2). Un échantillon semblable à P6<sub>RL</sub> a été synthétisé en enlevant CaO de la composition et en gardant les ratios des autres oxydes constants pour étudier la cristallisation lors du refroidissement lent d'un échantillon sans calcium. Cet échantillon sera noté P6\_CaØ<sub>RL</sub>. Les diagrammes de diffraction des rayons X de P6<sub>RL</sub> et P6\_CaØ<sub>RL</sub> sont présentés en Figure 19. Pour P6<sub>RL</sub>, la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec des pics dédoublés cristallise. Pour P6\_CaØ<sub>RL</sub>, on observe également la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> haute température. Dans le cas de cet échantillon, le phénomène de dédoublement des pics aussi est mis en évidence mais ce dédoublement ne concerne que certains pics de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (notés d'une astérisque sur la Figure 19), alors qu'il était observé pour tous les pics dans le cas de P6<sub>RL</sub>.

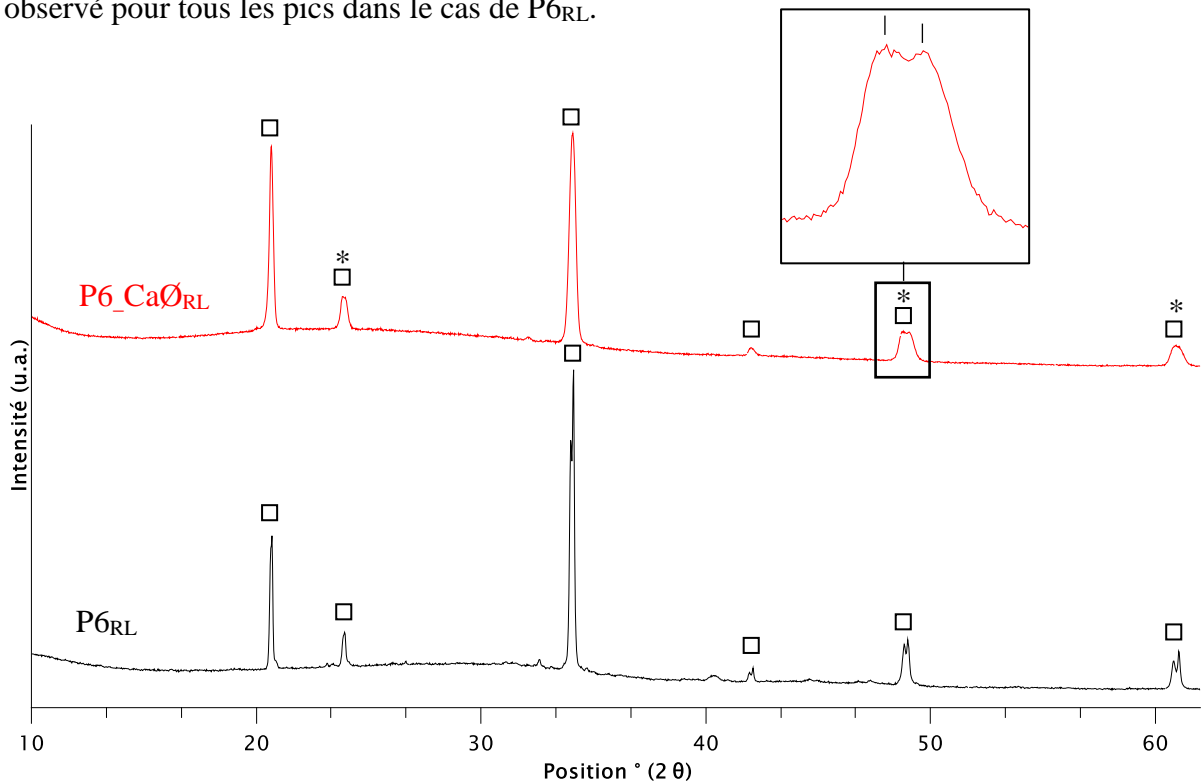


Figure 19 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons P6<sub>RL</sub> et P6\_CaØ<sub>RL</sub> refroidis lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C. □ :  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (00-031-1318). Les astérisques indiquent les pics dédoublés du diagramme de P6\_CaØ<sub>RL</sub>.

Le premier enseignement que l'on peut tirer ici est que, même sans CaO, le verre refroidi lentement donne la phase haute température  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Le Ca n'est donc pas le seul élément chimique responsable de la stabilisation à basse température de la forme  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Il semble donc que la deuxième hypothèse évoquée précédemment, à savoir une stabilisation par incorporation de Si dans la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est probable dans le cas de nos échantillons. Notons ici que la présence de Si dans les phases séparées de cet échantillon P6\_CaØ<sub>RL</sub> n'a pas pu être vérifiée par analyse MEB-EDX du fait de la taille nanométrique des phases phosphatées obtenues.



Le deuxième enseignement est que, comme pour les céramiques  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ , on observe le dédoublement de certains pics de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ . Cela met en évidence qu'il n'y a pas que Ca qui puisse être responsable du dédoublement de certains pics de cette phase.

En conclusion, par l'étude des céramiques  $\text{Na}_{3-2x}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ , il a été mis en évidence que **l'incorporation de Ca dans la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  stabilise la formation  $\gamma$  haute température et peut causer le dédoublement de certains pics de la phase.** Cependant, Ca n'est pas le seul élément chimique pouvant mener à ce résultat. Il semble probable que **dans nos échantillons, Si se substitue à P et conduise également à la stabilisation de la forme haute température et à une modification structurale de la phase qui cause le dédoublement de certains pics.**

## 5. Rôle structural de $\text{P}_2\text{O}_5$ dans les échantillons de la série Px

### 5.1. Etude structurale des échantillons trempés de la série Px

#### 5.1.1. Etude structurale du verre de base I trempé

Dans ce chapitre, le verre de base I a été choisi pour étudier l'incorporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la matrice. Celui-ci a pour composition 50,6  $\text{SiO}_2$  – 8,2  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 33,4  $\text{Na}_2\text{O}$  – 6,1  $\text{CaO}$  – 1,7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% mol), et ainsi  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 4,1$  et  $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 6,2$ . Il est très riche en oxydes alcalins et alcalino-terreux et est donc très dépolymérisé. D'après le modèle de Bray révisé [25–29] (cf Chapitre 1, § 3.1.2) qui permet de prédire la structure d'un verre du système  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$  en fonction des rapports K et R, ce verre serait constitué d'unités  $\text{SiO}_4$  contenant 1 ou 2 atomes d'oxygène non pontants ( $Q^2 + Q^3$ ), d'unités  $\text{BO}_4$  de type reedmergerite ( $\text{BO}_4$  (4Si)) ou danburite ( $\text{BO}_4$  (3Si, 1B)) et d'unités  $\text{BO}_3$  contenant des atomes d'oxygène non pontants (cf Chapitre 1, § 3.1.2). Rappelons que les analyses microstructurales et DRX présentées dans le § 3.2.1 ont mis en évidence que cet échantillon était totalement vitreux.

Le spectre Raman du verre I trempé est présenté en Figure 20. Il présente quatre bandes à 620, 952, 1073 et 1460  $\text{cm}^{-1}$ . D'après la littérature, les bandes à 952  $\text{cm}^{-1}$  et à 1073  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des unités  $\text{SiO}_2$   $Q^2$  et  $Q^3$  [30–32], ce qui confirme l'importante dépolymérisation du réseau vitreux attendue d'après le modèle de Bray. La bande peu intense autour de 1460  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des modes de vibration d'élongation des unités  $\text{BO}_3$  [30,33–35] et la bande à 620  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux modes de vibration d'élongation et de déformation des entités  $\text{Si--O--Si}$  [33,36,37] ainsi qu'aux modes de vibration des liaisons  $\text{Si--O--B(IV)}$  [26,38,39].

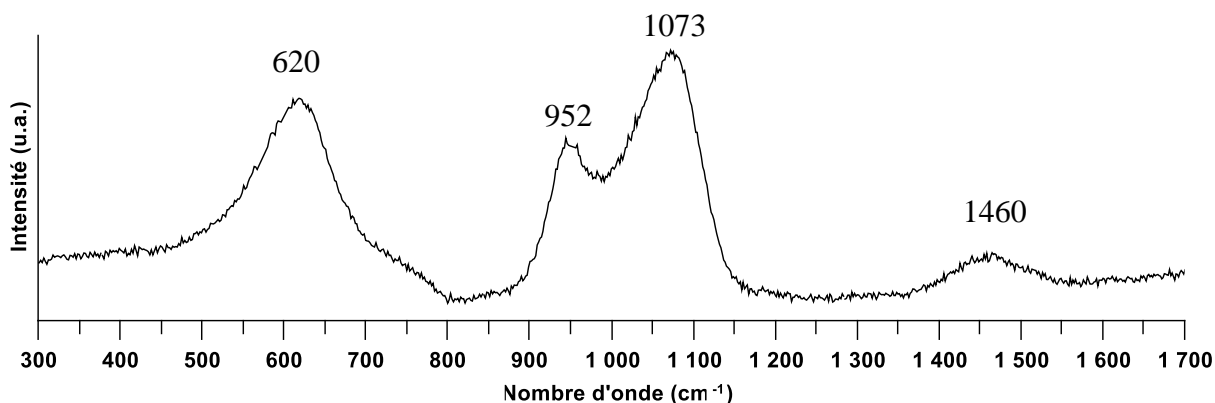


Figure 20 : Spectre Raman du verre I<sub>Tr</sub> obtenu après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

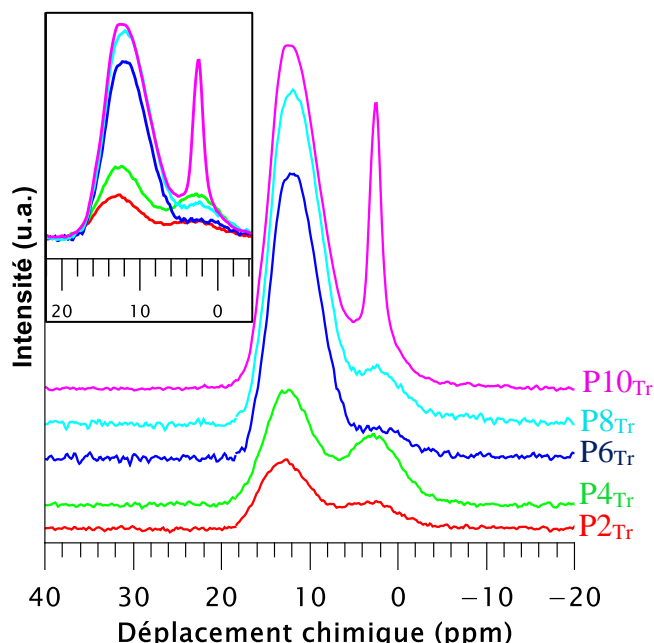
Par ailleurs, les analyses RMN <sup>11</sup>B et <sup>27</sup>Al, présentées dans la suite de ce chapitre (§ 5.1.3) montrent que l'aluminium est uniquement en coordinence 4 et que la répartition des unités BO<sub>3</sub>/BO<sub>4</sub> est estimée à 54/46. Ceci est globalement en accord avec le modèle de Bray où, pour cette composition, la teneur en BO<sub>4</sub> est estimée à 55 %. En effet, pour notre système, les rapports K et R sont respectivement égaux à 6,2 et 4,1 d'après la composition théorique du verre I (voir § 5.1.3.2 et Figure 26). Notons que CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne sont pas considérés pour ces calculs. Ainsi, la différence observée peut s'expliquer par le fait que le système de Bray (SiO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et celui du verre I (SiO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ne sont pas strictement identiques.

### 5.1.2. Incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la structure du verre trempé

Le mécanisme d'incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la structure du verre de référence en fonction de sa concentration a été étudié par analyse RMN MAS <sup>31</sup>P et Raman.

#### 5.1.2.1. Etude RMN MAS <sup>31</sup>P

L'évolution de l'environnement du phosphore a été étudiée par RMN MAS <sup>31</sup>P dans les échantillons trempés de la série P<sub>x</sub> renfermant du phosphore (P2<sub>Tr</sub> à P10<sub>Tr</sub>). Les spectres obtenus sont présentés en Figure 21. Ces spectres ont été normalisés à l'aire puis pondérés par la teneur théorique en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, afin de tenir compte de la concentration croissante en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'échantillon.



**Figure 21** : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des échantillons  $\text{P2}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P4}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le médaillon présente les spectres RMN sans décalage en intensité pour comparaison directe des intensités.

On observe deux gammes de déplacements chimiques distinctes : l'une située entre 5 et 20 ppm et centrée à 12-13 ppm, et l'autre entre -3 et 5 ppm, centrée vers 2-3 ppm.

Les pics vers 12-13 ppm sont attribués aux entités orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  isolées du réseau silicaté [4,40–43]. Une différence significative est observable pour ce pic entre les deux premiers échantillons  $\text{P2}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P4}_{\text{Tr}}$  et les trois derniers,  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  (Figure 21). En effet, le maximum du signal se déplace de 13 à 12 ppm et s'élargit pour  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$ . Ceci peut être relié à la cristallisation significative des échantillons à partir de  $\text{P6}_{\text{Tr}}$  (Figure 4). La contribution à 13 ppm pour  $\text{P2}_{\text{Tr}}$  (homogène) et  $\text{P4}_{\text{Tr}}$  (très faiblement cristallisé selon l'analyse DRX) correspondrait aux unités  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le verre tandis que pour  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$ , elle serait la somme de la contribution des unités orthophosphates dans la partie vitreuse et la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Il est intéressant de noter que la contribution des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  est large, contrairement à ce qui est attendu en RMN pour une phase cristallisée, ce qui pourrait s'expliquer par la structure désordonnée à faible distance de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et la présence de Ca dans ces phases.

Concernant la deuxième gamme de déplacement chimique, centrée à 2-3 ppm, le pic fin et intense observé pour l'échantillon  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  est attribué aux phases cristallisées  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaCaPO}_4$ , d'après les résultats DRX (Figure 4) et la littérature [44–46]. L'attribution des pics larges dans cette gamme de déplacement chimique pour les échantillons  $\text{P2}_{\text{Tr}}$  à  $\text{P8}_{\text{Tr}}$ , est quant à elle soumise à discussion. Plusieurs études attribuent ce pic à des entités pyrophosphates isolées  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  [4,40,41,43]. Dans ce manuscrit les atomes de phosphore de ces unités seront notés  $\text{P}_{(1\text{P})}^1$ . Cependant, cette attribution est remise en cause par des études récentes portant sur

des bio-verres appartenant aux systèmes  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$  (complétés par  $\text{Na}_2\text{O}$  selon les cas). Ces études attribuent ce signal à des unités orthophosphates non plus isolées, mais possédant une liaison  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$ <sup>2</sup> (i.e. :  $\text{PO}_4^{2-} - \text{Si}$ ) [6,14,16,47]. Ces unités seront ici notées  $P_{(1\text{Si})}^1$ . Fayon et al. [16] ont mis en évidence de façon directe la présence de liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$  par analyse RMN de corrélation  $^{31}\text{P}$ - $^{29}\text{Si}$  REDOR (Rotational Echo Double Resonance) couplée à de la simulation numérique pour la composition 46,1  $\text{SiO}_2 - 51,3 \text{CaO} - 2,6 \text{P}_2\text{O}_5$  (% mol). Dans cette logique, notre système contient deux autres espèces, l'aluminium et le bore, avec lesquelles les entités orthophosphates pourraient se lier et former des unités  $P_{(1\text{Al})}^1$  (i.e. :  $\text{PO}_4^{2-} - \text{Al}$ ) ou  $P_{(1\text{B})}^1$  (i.e. :  $\text{PO}_4^{2-} - \text{B}$ ). Concernant les unités  $P_{(1\text{Al})}^1$ , les données de la littérature sur des systèmes aluminosilicatés sodiques montrent que le signal RMN de ces espèces se situe vers 7 ppm [41–43], ce qui ne semble donc pas pouvoir expliquer le signal à 2-3 ppm observé ici. Pour les unités  $P_{(1\text{B})}^1$ , les travaux de Stone-Weiss et al. [48] dans un bio-verre de composition  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  montre que les unités  $P_{(1\text{B})}^1$  ont un signal RMN vers 6 ppm et les unités  $P_{(1\text{P})}^1$  vers 2 ppm. Les travaux de Tricot et al. [49], dans un autre type de système ( $\text{SnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ ) confirme que les signaux RMN des unités  $P_{(1\text{B})}^1$  et  $P_{(1\text{P})}^1$  sont bien distinguables. Ainsi, des unités  $P_{(1\text{B})}^1$  ne pourraient pas expliquer le déplacement observé ici vers 2-3 ppm. Parmi les hypothèses envisagées, deux d'entre elles pourraient donc être à l'origine d'un pic à 2-3 ppm : des unités  $P_{(1\text{P})}^1$  et des unités  $P_{(1\text{Si})}^1$ . Sachant que les liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{B}$  et  $\text{P} - \text{O} - \text{Al}$  semblent préférentiellement formées comparées aux liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$  [4,40] et que de telles liaisons  $\text{P} - \text{O} - \text{B}$  et  $\text{P} - \text{O} - \text{Al}$  ne sont pas mises en évidence dans les spectres  $^{31}\text{P}$  de la série Px, l'hypothèse retenue ici sera celle d'unités  $P_{(1\text{P})}^1$ . Pour s'en assurer, il faudrait mener des analyses de corrélation  $\text{P} - \text{P}$ ,  $\text{P} - \text{Si}$ ,  $\text{P} - \text{Al}$  et  $\text{P} - \text{B}$ , qui n'ont pas pu être réalisées pendant cette thèse. Concernant ce pic à 2-3 ppm, on peut remarquer que son intensité diminue fortement entre P4<sub>Tr</sub> et P6<sub>Tr</sub>, ce qui signifie que la cristallisation importante de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  dans l'échantillon P6<sub>Tr</sub> cause la diminution des espèces correspondant à ce pic.

Une autre hypothèse pourrait être envisagée pour expliquer ce pic large à 2-3 ppm, celle de la présence d'unités orthophosphates isolées  $\text{PO}_4^{3-}$  avec un environnement enrichi en Ca par rapport aux unités orthophosphates isolées qui donnent un signal vers 12-13 ppm. En effet, comme nous l'avons évoqué plus haut, la phase  $\text{NaCaPO}_4$  donne un signal RMN dans cette gamme de déplacement chimique. Deux éléments font que cette hypothèse n'a pas été retenue. Premièrement, l'analyse  $^{31}\text{P}$  d'un verre sans calcium (voir Annexe 10, III., Figure A10.9)

---

<sup>2</sup> En raison de la présence de CaO dans ces systèmes, les déplacements chimiques associés aux unités phosphates sont décalés vers des valeurs plus faibles. En exemple, le signal de  $\text{PO}_4^{3-}$  vaut 2,8 ppm dans un système avec un ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  de 0,1 contre 15,6 ppm dans un système sans CaO [50]. Il est en de même pour ce deuxième pic discuté dans ce paragraphe. Ainsi, en absolu les déplacements chimiques considérés dans les études sur les bio-verres cités ici sont différents de ceux de ces travaux mais ils correspondent aux mêmes entités avec un compensateur de charge différent.

montre que ce signal à 2-3 ppm existe même s'il n'y a pas de calcium dans le verre. Cela signifie que, si de telles unités  $\text{PO}_4^{3-}$  isolées avec un environnement enrichi en Ca existent, elles ne peuvent pas à elles seules expliquer ce pic à 2-3 ppm. Par ailleurs, la teneur en CaO dans notre étude ne semble pas suffisante pour obtenir un pic à des déplacements si bas. Lockyer et al. [50] ont étudié le déplacement chimique du pic orthophosphate en fonction des teneurs relatives en CaO et  $\text{Na}_2\text{O}$  dans un verre  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$  (Figure 22). Dans le cas de nos échantillons trempés décrits ici, la taille nanométrique des phases séparées ne permet pas de discriminer la composition des phases séparées et celles des matrices vitreuses englobantes. Cependant cela a pu être fait pour les échantillons refroidis lentement. Les résultats de ces analyses montrent que, pour les échantillons refroidis lentement de la série Px, le ratio  $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$  reste inférieur à 0,2, ce qui correspond à des déplacements chimiques d'unités orthophosphates compris entre 13 et 15,6 ppm. Ainsi, la teneur en calcium relevée pour les phases séparées ou les matrices vitreuses des échantillons refroidis lentement donneraient des pics avec des déplacements chimiques bien plus élevés que 2-3 ppm.

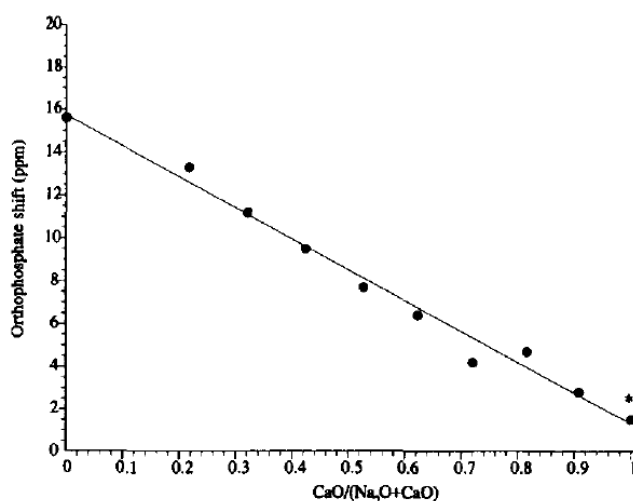


Figure 22 : Evolution de la position du pic orthophosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$  isolés) en fonction de la teneur en CaO dans le système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ . Le point surmonté d'une astérisque est un verre avec uniquement CaO (c'est-à-dire sans  $\text{Na}_2\text{O}$ ) et correspond à une moyenne des valeurs reportées pour le déplacement chimique  $^{31}\text{P}$  de la phase  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [50].

### 5.1.2.2. Analyse Raman

Les spectres Raman des échantillons trempés de la série Px sont présentés en Figure 23. L'introduction de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (de  $\text{P}2_{\text{Tr}}$  à  $\text{P}8_{\text{Tr}}$ ) provoque l'apparition de quatre nouvelles bandes de vibration associées aux entités phosphatées, qu'elles se trouvent dans le verre ou dans des phases séparées. Les bandes à  $939\text{ cm}^{-1}$  et  $1002\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration d'élongation au sein des unités tétraédriques  $\text{PO}_4^{3-}$  (respectivement vibrations symétriques  $\nu_1$  et antisymétriques  $\nu_3$ ) [23,51]. Dans la gamme  $300 - 700\text{ cm}^{-1}$ , les bandes à  $429$  et  $580\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibration de déformation des unités orthophosphates [23,51]. Dans le cas de l'échantillon  $\text{P}10_{\text{Tr}}$ , on retrouve ces quatre bandes de vibration auxquelles s'ajoutent

une bande fine à  $963\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la phase cristallisée  $\text{NaCaPO}_4$  [52], et les bandes fines à  $733$ ,  $1029$  et  $1115\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la phase  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [53,54], en accord avec les analyses DRX (Figure 4).

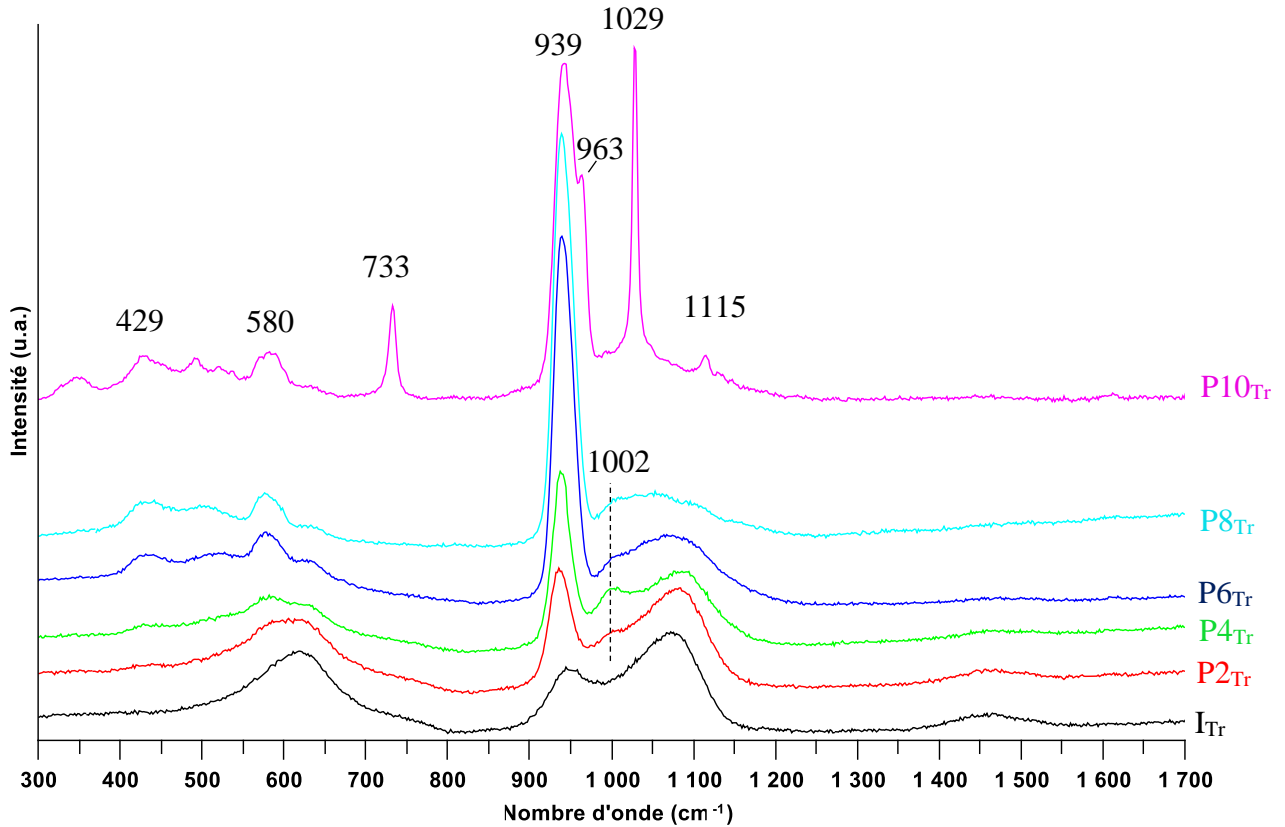


Figure 23 : Spectres Raman des échantillons de la série Px obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tout d'abord, ces spectres Raman confirment que **dès les plus faibles teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2 %mol dans le cas de la série Px), celui-ci s'incorpore sous forme d'entités orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  isolées du réseau**. La position des bandes associées aux unités orthophosphates isolées dans les échantillons où la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  cristallise fortement ( $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$ ) n'est pas significativement modifiée comparé à celle des unités orthophosphates de l'échantillon  $\text{P4}_{\text{Tr}}$  (peu cristallisé) ou  $\text{P2}_{\text{Tr}}$  (homogène), ce qui montre que **l'environnement des unités  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le verre et dans la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  est proche**. De même, la largeur de ces bandes n'évolue pas sensiblement entre verre et phase cristallisée, ce qui est en accord avec l'existence d'un désordre au sein de la structure cristalline de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ , également mis en évidence par les résultats RMN conduisant à une distribution d'environnements.

Cette étude Raman ne permet pas d'identifier de bandes de vibration non associées aux unités orthophosphates et qui pourraient correspondre au pic RMN à 2-3 ppm (Figure 21). En effet, d'après la littérature les modes de vibration d'élongation symétriques des unités  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  sont attendus à  $1020\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$  [23,55,56] (ce qui est cohérent avec la bande à  $1029\text{ cm}^{-1}$  de la phase  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  composée d'unités  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  observée ici) et il n'y a pas dans la littérature à notre

connaissance d'attribution de signaux Raman aux espèces  $P_{(1Si)}^1$ . La littérature met cependant en évidence que, dans le binaire  $SiO_2-P_2O_5$ , les modes de vibration relatifs aux liaisons P – O – Si sont observés vers  $1145\text{ cm}^{-1}$  [57]. Ainsi, les bandes de vibration autres que celles liées aux unités orthophosphates isolées (pyrophosphate, P – O – Si) pourraient donc se situer dans la même gamme de fréquence que celle des entités  $SiO_4$   $Q^n$  présentes dans le verre (Figure 20). Cela expliquerait pourquoi on ne les observe pas.

Les signaux RMN et Raman relatifs aux espèces phosphatées observées ici sont regroupés dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Signaux RMN et Raman relatifs aux entités phosphatées des échantillons trempés de la série Px observés expérimentalement et selon la littérature.**

	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		RMN (ppm)	
	Expérimental	Littérature	Expérimental	Littérature
$PO_4^{3-}$	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> dans matrice vitreuse et phase Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 429 580 939 1002	Unité PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> libre (ref [51]) 411 546 938 1002	12 - 13	15 (système Na <sub>2</sub> O – SiO <sub>2</sub> – B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ref [4])
$PO_4^{3-}$ (NaCaPO <sub>4</sub> )	963	967 1015	2 - 3	3 (ref [46])
$P_2O_7^{4-}$ (Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	733 1029 1115	740 1025 1109 (ref [23])	2,5	1,9 (ref [45])
$P_{(1P)}^1$	-	1024 (ref [23])	2 - 3	3 (ref [4])

### 5.1.3. Influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la matrice vitreuse et sur la distribution des ions alcalins

#### 5.1.3.1. Impact de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'environnement du silicium

En raison des temps très longs d'acquisition dus à la faible abondance isotopique du silicium <sup>29</sup>Si (4,6 %) et de son temps de relaxation relativement long, seules quelques analyses RMN <sup>29</sup>Si ont été réalisées dans ces travaux de thèse. Les échantillons étudiés en RMN <sup>29</sup>Si sont trois

échantillons trempés de la série Px à savoir I<sub>Tr</sub>, P2<sub>Tr</sub> et P6<sub>Tr</sub> (Figure 24). Ces analyses mettent en évidence que l'incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le verre de base I cause un déplacement du signal RMN vers les plus faibles déplacements chimiques ce qui traduit une polymérisation du réseau silicaté [58].

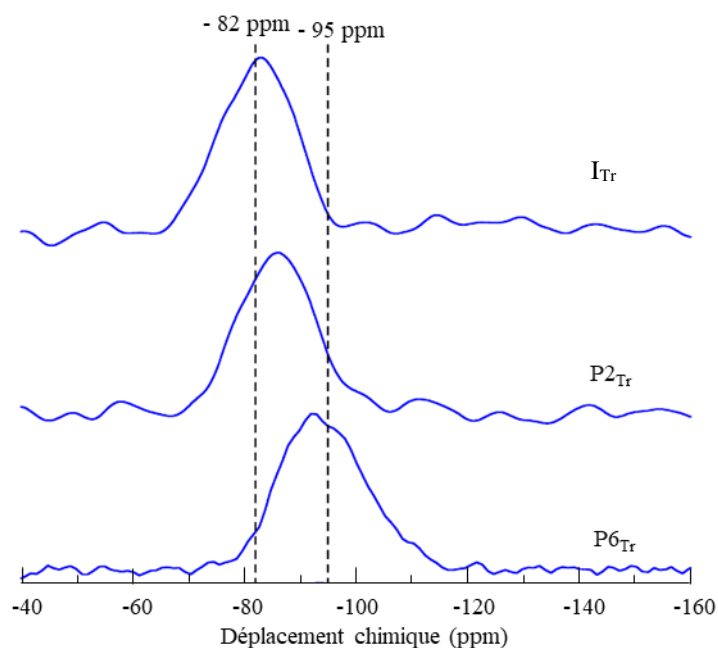


Figure 24 : Spectres RMN <sup>29</sup>Si des échantillons I<sub>Tr</sub>, P2<sub>Tr</sub> et P6<sub>Tr</sub>, obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

L'impact de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'environnement du silicium peut également être estimé à partir des données de T<sub>g</sub> et des analyses Raman. L'augmentation de T<sub>g</sub> avec l'incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tableau 1) suggère fortement que les ajouts de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> induisent une repolymérisation du réseau silicaté (voir § 2). Cette repolymérisation semble d'autant plus importante que des phases phosphatées cristallisent. Ceci est confirmé par les analyses Raman (Figure 23). On peut en effet observer que la bande correspondant aux entités silicatées Q<sup>n</sup> présentes dans le verre (1000 à 1200 cm<sup>-1</sup>) s'élargit vers les plus hautes fréquences avec l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, signe d'une augmentation de la proportion relative d'unités Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup> et donc d'une repolymérisation du réseau.

### 5.1.3.2. Impact de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'environnement du bore

L'évolution de l'environnement du bore a été étudiée par RMN MAS <sup>11</sup>B dans les échantillons trempés de la série Px. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 25 (a). Les unités BO<sub>3</sub> correspondent aux signaux larges entre 5 et 20 ppm et les unités BO<sub>4</sub> à ceux plus étroits entre 1 et -3 ppm (Figure 25 (a)) [59]. Cette différence de largeur s'explique par la faible interaction quadrupolaire pour les sites BO<sub>4</sub> tétraédriques et l'existence d'une interaction quadrupolaire du second ordre (non moyennée par le MAS) pour les BO<sub>3</sub> triangulaires. Quatre contributions sont souvent utilisées pour simuler les spectres du bore : deux contributions pour simuler les unités



$\text{BO}_3$  et deux contributions pour les unités  $\text{BO}_4$  qui seraient reliées à des unités de type reedmergnerite ( $\text{BO}_4(4\text{Si})$ ) ou de type danburite ( $\text{BO}_4(3\text{Si}, 1\text{B})$ ) [29,59] (voir exemple Figure 25 (b)). De ces simulations, il est ensuite possible de déterminer les proportions relatives des unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  (Figure 25 (c)).

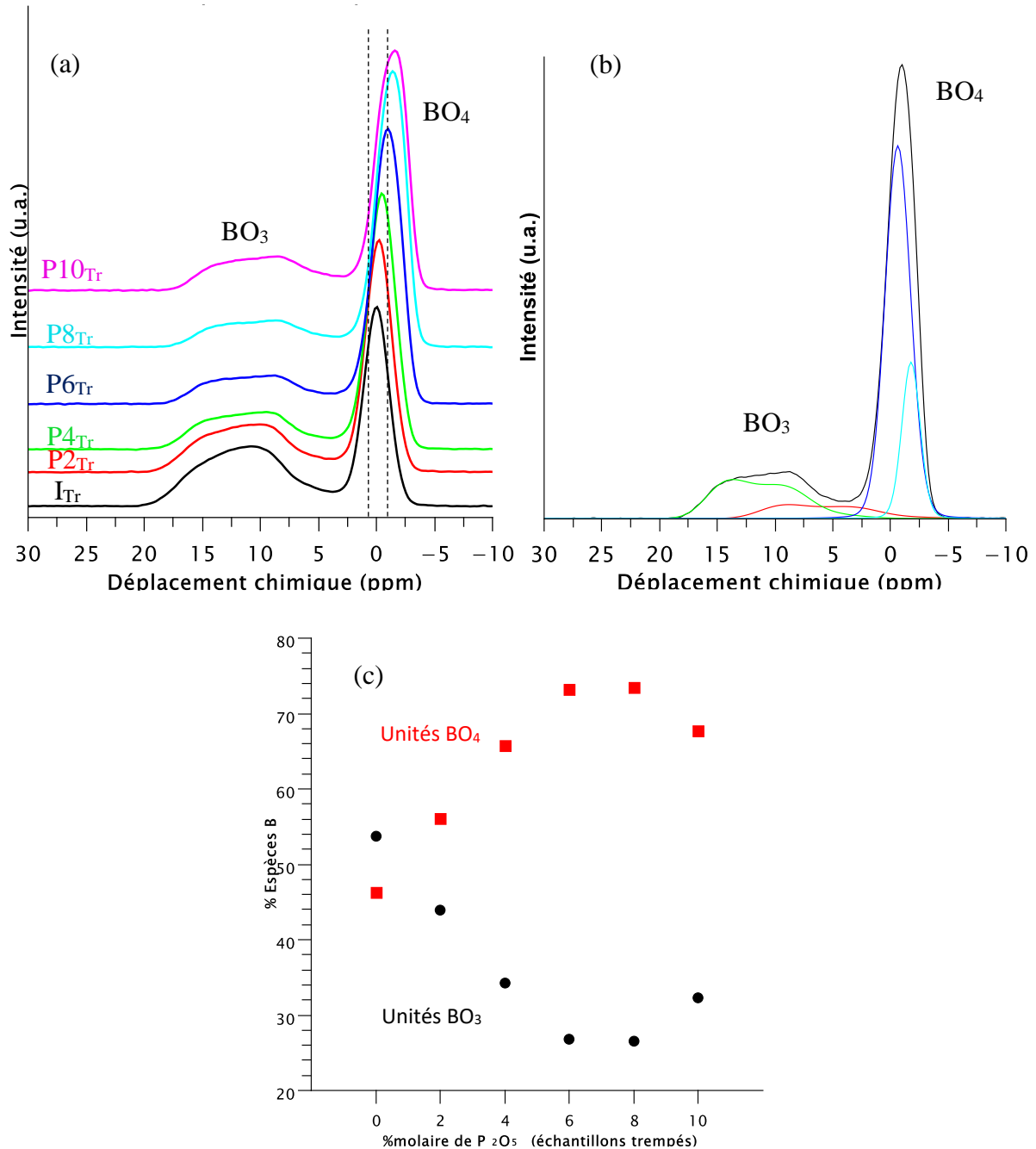


Figure 25 : (a) Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  des échantillons de la série Px obtenus après trempé du liquide en fusion à 1100 °C. (b) Exemple de simulation du spectre RMN  $^{11}\text{B}$  de P6<sub>Tr</sub> avec 4 compositions : deux pour les unités  $\text{BO}_3$  et deux pour les  $\text{BO}_4$ . (c) Evolution des proportions d'unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  correspondantes dans ces échantillons en fonction de la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , obtenues par simulation des spectres (l'erreur sur la mesure est estimée à  $\pm 1\%$ ).

Nous commenterons tout d'abord l'évolution des proportions relatives des unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ . Les ajouts croissants de  $\text{P}_2\text{O}_5$  causent une modification importante de ces proportions (Figure 25(b)). La proportion d'unités  $\text{BO}_4$  augmente de I<sub>Tr</sub> à P6<sub>Tr</sub>, reste constante pour P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub>

(entre 70 et 80 %) puis diminue pour P10<sub>Tr</sub>. Pour expliquer cela, il faut se référer au modèle de Bray (Annexe 1), qui exprime la quantité relative d'unités BO<sub>4</sub> en fonction du ratio K (SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et R (Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans le ternaire SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O (Figure 26). Notre système est cependant plus complexe, contenant à la fois CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en plus de SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O (voir Chapitre 2, § 1.2.2). L'analyse bibliographique a montré que la présence d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influençait la proportion d'unités BO<sub>4</sub>, cependant, dans notre cas, sa teneur étant très faible (1,7 %mol au plus), nous négligerons cette espèce. Par ailleurs, la quantité de CaO est elle-même faible par rapport à Na<sub>2</sub>O (Na<sub>2</sub>O/CaO = 5,4) et la littérature montre que les groupes BO<sub>4</sub> sont préférentiellement compensés par les ions sodium et non par les ions calcium [60–62]. Nous ne tiendrons donc pas compte de la teneur en CaO pour cette analyse. Ainsi, la position de la première composition de la série (verre I de référence, ratio théorique R de 4,1 et K de 6,2) dans le cadre du modèle de Bray est notée par une croix rouge sur la courbe correspondant à la valeur de K la plus proche, soit K = 6 (Figure 26). Pour K constant (ce qui est le cas ici), une diminution de R à partir de la valeur 4,1 entrainera donc d'après la figure dans un premier temps une augmentation de la proportion d'unités BO<sub>4</sub> (jusqu'à environ R = 1,8), ensuite un plateau (pour R compris entre 1,8 et 0,8) et enfin une diminution de celle-ci (pour R inférieur à 0,8). Sachant que l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cause l'extraction d'ions alcalins du réseau silicaté (effet réticulant), les teneurs croissantes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ajoutées le long de la série Px sont synonymes de diminution du rapport R au sein du réseau silicaté. On peut donc faire un parallèle entre l'évolution théorique de la proportion d'unités BO<sub>4</sub> lorsque R diminue dans le modèle de Bray (augmentation puis plateau et enfin diminution) et l'évolution expérimentalement observée le long de la série Px obtenue par trempe (Figure 25 (b)). Ceci n'a pas pu être vérifié quantitativement en ce qui concerne l'évolution du rapport R dans le cas des échantillons trempés car la taille nanométrique des hétérogénéités n'a pas permis de sonder uniquement la matrice vitreuse par MEB-EDX. Cependant, une analyse quantitative a été réalisée sur les matrices vitreuses des échantillons refroidis lentement et confirme cette observation (voir § 5.2.3.2).

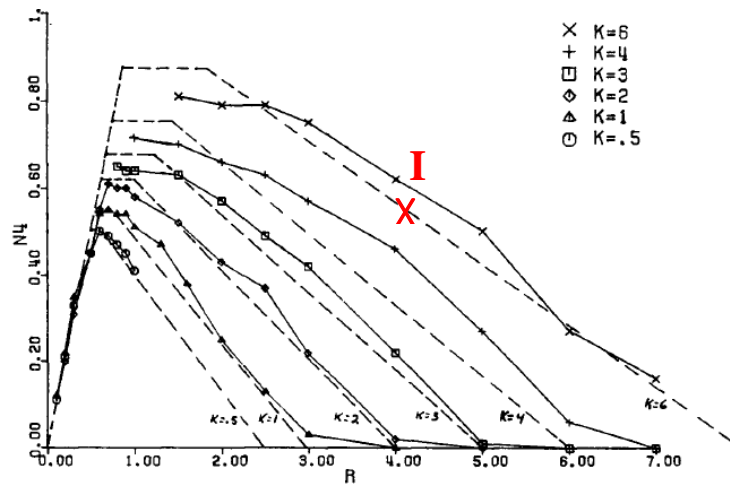


Figure 26 : Evolution de la fraction  $N_4$  d'entités  $BO_4$  en fonction de  $R$  et  $K$  dans le système ternaire  $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O$  adapté de [25]. Les lignes pointillées représentent les prédictions du Modèle de Bray et les traits pleins représentent les points expérimentaux obtenus par Bray et al. par RMN du bore [63] [25]. Le point I correspond au rapport  $R$  de notre verre de base I (sans phosphore) et au rapport  $K$  le plus proche ( $K=6$ ).

Par ailleurs, la Figure 25 (a) met en évidence que les spectres RMN MAS  $^{11}B$  ne varient pas uniquement au niveau de l'intensité relative des contributions des unités  $BO_3$  et  $BO_4$  lors des ajouts successifs de  $P_2O_5$ . La forme des signaux des unités  $BO_3$  est également modifiée ainsi que le déplacement chimique correspondant aux unités  $BO_4$ . Pour les unités  $BO_3$ , nous ne pourrions pas, à partir de ces spectres, interpréter la modification de la forme des signaux. En effet, le verre de base I est très dépolymérisé, des atomes d'oxygène non-pontants existent sur les  $BO_3$  d'après le modèle de Bray ce qui rend le système très complexe. On peut toutefois supposer que les premiers ajouts de  $P_2O_5$  vont causer la diminution du nombre d'atomes d'oxygène non-pontants sur les unités  $BO_3$ . Pour de plus amples caractérisations, il serait nécessaire de réaliser un enrichissement à l' $^{17}O$  de certains échantillons et d'étudier l'évolution du nombre d'atomes d'oxygène non-pontants sur les unités  $BO_3$ . Concernant la modification importante du déplacement chimique du signal des unités  $BO_4$ , celui-ci se déplace vers les plus faibles déplacements chimiques. On peut distinguer trois hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- L'influence directe de  $P_2O_5$  avec la formation d'une liaison  $P - O - B$  résultant de l'association d'un orthophosphate  $PO_4$  et d'une unité  $BO_4$ . Cependant, sur ce point, les études de Muñoz et al. [4] (système  $2 SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O + 3 \text{ \% mol de } P_2O_5$ ) et Gan et al. [38] (système  $80 SiO_2 - 5 B_2O_3 - 15 K_2O + 0,9 \text{ et } 1,7 \text{ \% mol de } P_2O_5$ ) ne montrent pas de modification spécifique de déplacement chimique du signal des  $BO_4$  avec la création de liaisons  $P - O - B$ .
- L'influence indirecte de  $P_2O_5$  qui provoquerait la diminution du ratio  $Na_2O/CaO$  dans la matrice vitreuse. En effet, les travaux de Quintas et al. [64] ont mis en évidence que la diminution du ratio  $Na_2O/CaO$  cause une augmentation du déplacement chimique des unités  $BO_4$ . Cependant, les analyses EDX de verres résiduels que nous avons réalisées

sur les échantillons refroidis lentement de cette même série Px (voir Tableau 7) mettent en évidence que la matrice vitreuse, où se situe l'aluminium, perd en relatif plus de calcium que de sodium (le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  augmente au sein de la matrice vitreuse par rapport au verre I de référence). Ainsi, l'effet observé serait inverse à celui attendu, ce qui suggère que le déplacement du signal avec la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  n'est pas dû à une modification du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  au voisinage des unités  $\text{BO}_4$ . Ceci est confirmé par l'étude de trois verres en faisant varier le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  (Annexe 10, III) : on n'observe pas de variation significative du signal pour les variations du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  considérées. Ainsi, cette hypothèse ne semble pas adéquate.

- L'influence indirecte de  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui provoquerait une diminution de la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le réseau et donc modifierait sa structure. Martens et Müller-Warmuth [65] ont étudié un grand nombre de compositions du ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  appartenant aux différents domaines du modèle de Bray (Annexe 1). Ils ont pu mettre en évidence une tendance générale selon laquelle une diminution de la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  cause, comme ici, une diminution du déplacement chimique des unités  $\text{BO}_4$ , indépendamment du domaine du modèle de Bray considéré. Ainsi, l'évolution observée ici ne semble pas être directement liée à la présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  mais plutôt aux variations de structure qui en découlent. **Cette dernière hypothèse est la plus probable et sera celle retenue.** Pour expliquer cela, on pourrait par exemple faire l'hypothèse que l'augmentation de la proportion des unités  $\text{BO}_4$  (entre  $\text{I}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ ) due à la diminution du ratio R dans le système serait accompagnée d'une augmentation de la proportion d'unités  $\text{BO}_4$  (4Si) (déplacement chimique vers -2 ppm [59]) au détriment d'unités  $\text{BO}_4$  (3Si, 1B) (déplacement chimique vers 0 ppm [59]) [29,59]. Plus la quantité d'unités  $\text{BO}_4$  augmente, plus la formation de  $\text{BO}_4$  (3Si, 1B) est défavorisée par rapport aux unités  $\text{BO}_4$  (4Si) car les liaisons B(IV)-O-B(IV) sont défavorisées. Cette hypothèse ne s'applique pas cependant aux échantillons  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  où le déplacement chimique des unités  $\text{BO}_4$  continue de diminuer alors que leur proportion relative n'augmente plus, voire diminue légèrement.

### 5.1.3.3. Impact de $\text{P}_2\text{O}_5$ sur l'environnement de l'aluminium

L'évolution de l'environnement de l'aluminium a été étudiée par RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  dans les échantillons trempés de la série Px. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 27.

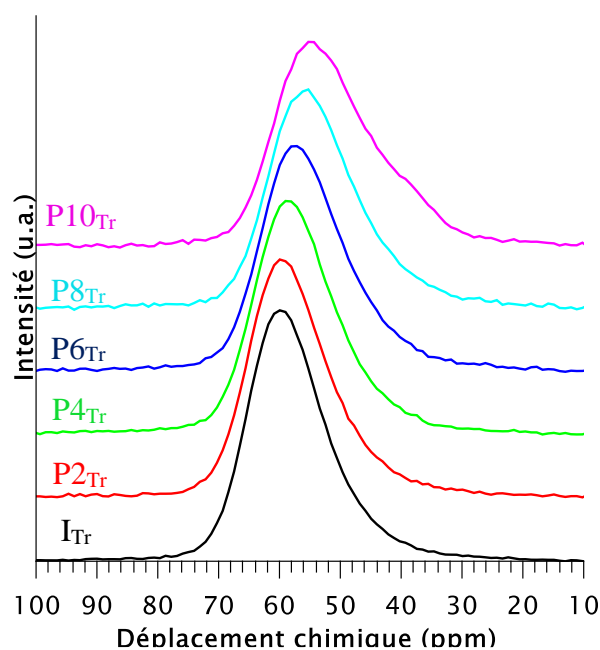


Figure 27 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des échantillons de la série Px obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Les différents échantillons de la série présentent un signal avec un maximum entre  $55 - 60\text{ ppm}$ , qui correspond aux ions  $\text{Al}^{3+}$  en coordination 4. De plus, le spectre RMN de l'échantillon  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  le plus cristallisé laisse apparaître de l'intensité vers  $30-40\text{ ppm}$ , attribuée aux ions  $\text{Al}^{3+}$  en coordination 5 [66]. Ceci a pu être mis en évidence par RMN 2D MQMAS (analyses non présentées dans ce manuscrit). Ainsi, ces spectres RMN montrent que l'aluminium est présent en coordination 4 pour tous les échantillons trempés de la série Px, excepté  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  où une partie de l'aluminium se trouverait également en coordination 5. D'après nos calculs théoriques pour  $\text{P10}_{\text{Tr}}$  (Annexe 11), la quantité d'oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  est inférieure à celle nécessaire pour compenser la totalité des unités  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{BO}_4^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  existantes. De plus, cet échantillon n'est pas homogène (Figure 5). On observe au MEB des zones enrichies en phosphore, sodium et calcium et d'autres enrichies en silicium et aluminium. Ces deux observations peuvent expliquer que l'aluminium soit dans un environnement plus contraint et donne des ions en coordination 5.

Par ailleurs, on remarque un effet marqué de l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . Le maximum du signal se déplace vers les plus bas déplacements chimiques, de  $60\text{ ppm}$  pour l'échantillon  $\text{ITr}$  à  $55\text{ ppm}$  pour  $\text{P10}_{\text{Tr}}$ . La largeur des spectres semble augmenter légèrement entre  $\text{ITr}$  et  $\text{P8}_{\text{Tr}}$  ( $\text{P10}_{\text{Tr}}$  étant lui élargi en raison de la présence d'unités  $\text{AlO}_5$ ). L'effet marqué de l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur les atomes d'aluminium est confirmé par la simulation de déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$  (qui est relié à la valeur de l'angle  $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$  [67]). Celui-ci diminue de  $65$  à  $61\text{ ppm}$  entre  $\text{ITr}$  et  $\text{P10}_{\text{Tr}}$ . La simulation de la constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  (reliée à la distorsion du tétraèdre  $\text{AlO}_4$  [68]) montre également une légère augmentation de sa valeur avec la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (Figure 28).

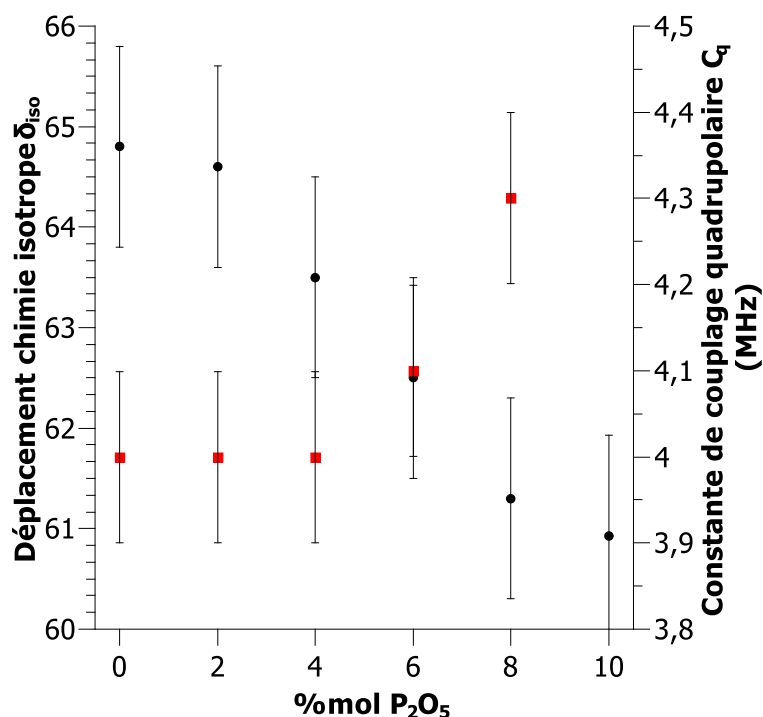


Figure 28 : Déplacement chimie isotrope  $\delta_{iso}$  (cercles noirs) et constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  (carrés rouges) extraits à partir des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour les échantillons trempés de la série Px. La valeur de  $C_q$  de l'échantillon P10<sub>Tr</sub> n'est pas indiquée car celui-ci possède des unités  $\text{AlO}_5$ .

Pour expliquer cela, on peut, comme dans le cas du bore, envisager une influence directe ou indirecte de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

- Une influence directe signifierait la formation de liaisons P – O – Al. Glatz et al. [41] ont montré que les liaisons P – O – Al existent dans le système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 + 1$  ou  $3$  %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (avec variation du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  entre 0 et 1,3) quelle que soit la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'après leur étude [41] et celle de Cody et al. [42], la présence de complexes P – O – Al se traduit par un élargissement du signal RMN de l'aluminium dû à une distorsion des tétraèdres  $\text{AlO}_4$ . Dans nos travaux, de I<sub>Tr</sub> à P8<sub>Tr</sub> (P10<sub>Tr</sub> comprenant des atomes d'aluminium en coordinence 5 donc non discuté ici), le signal de l'aluminium est légèrement élargi et la constante quadrupolaire  $C_q$  augmente légèrement. Cela tend à montrer que des liaisons P – O – Al pourraient être formées. On pourrait essayer de valider ou infirmer la présence d'unités phosphates liées à des atomes d'aluminium à partir des spectres  $^{31}\text{P}$ , les liaisons P – O – Al sortant vers 7 ppm [41–43]. Cependant, sur nos spectres  $^{31}\text{P}$  des échantillons trempés de la série Px (Figure 21), la gamme de déplacement chimique autour de 7 ppm correspond au pied du pic orthophosphate, il est donc difficile d'étudier la présence de liaisons P – O – Al à partir de la RMN  $^{31}\text{P}$ .
- Une influence indirecte peut se traduire par une modification du compensateur de charge des unités  $\text{AlO}_4^-$ . Les travaux de Quintas et al. ont montré que la substitution du sodium

par du calcium (diminution du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ ) causait une diminution du maximum du signal  $^{27}\text{Al}$  et du  $\delta_{\text{iso}}$  [64]. Cependant les analyses EDX de verres résiduels que nous avons réalisées sur les échantillons refroidis lentement de cette même série Px (Tableau 7) mettent en évidence que la matrice vitreuse, où se situe l'aluminium, perd en relatif plus de calcium que de sodium (le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  augmente au sein de la matrice vitreuse par rapport au verre I de référence). Ainsi, l'effet observé serait inverse à celui attendu, ce qui suggère que le déplacement du signal avec la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  n'est pas dû à une modification du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  au voisinage des noyaux d'aluminium. Ceci est confirmé par l'étude de trois verres faisant varier le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  (Annexe 10, III) : on n'observe pas de variation significative du signal pour les variations du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  considérées.

- Comme dans le cas du bore, la déplétion en oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  causée par les ajouts de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pourrait influencer le déplacement chimique de l'aluminium en modifiant la structure du réseau. L'étude de El-Damrawi et Müller-Warmuth [69] montre que, pour le système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , l'augmentation du ratio  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  (entre 0,04 et 1) cause la diminution du déplacement chimique de l'aluminium (coordination 4) de 59 à 54 ppm. Il convient de noter que, dans le cas de notre étude, on observe une diminution comparable (le déplacement chimique isotrope de l'aluminium varie de 65 à 61 ppm) pour une variation du ratio  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  plus faible (de 0,05 à 0,25, déterminé par analyse EDX). Les résultats de El-Damrawi et Müller-Warmuth [69] suggèrent ainsi que la modification de structure du réseau induite par la diminution de l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  peuvent causer une variation du signal de l'aluminium, variation qui est cohérente avec celle observée dans ces travaux.

Ainsi, deux hypothèses pourraient expliquer la modification du signal de l'aluminium : la présence de liaisons P – O – Al (qui serait cependant peu marquée ici, vue la faible augmentation de  $C_q$ ) et, comme dans le cas du bore, une modification du signal due à un réarrangement global du réseau. **Cette dernière hypothèse semble la plus probable ici.**

#### 5.1.3.4. Impact de $\text{P}_2\text{O}_5$ sur l'environnement du sodium

L'évolution de l'environnement du sodium a été étudiée par RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  dans les échantillons trempés de la série Px. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 29. Pour les échantillon  $\text{I}_{\text{Tr}}$ ,  $\text{P2}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P4}_{\text{Tr}}$ , le signal se décale vers des valeurs plus faibles de déplacement chimique, ce qui signifie que la contribution des atomes de sodium en tant que compensateurs de charge augmente [70,71], ce qui est en accord l'augmentation des  $\text{BO}_4$  (Figure 25). A partir de  $\text{P6}_{\text{Tr}}$ , le signal RMN est significativement modifié : le maximum est déplacé vers les déplacements chimiques positifs et un épaulement apparaît sur la droite des pics. Ainsi, deux contributions se distinguent. L'épaulement vers -18/-20 ppm correspond à la contribution de

Na dans le réseau vitreux. Ceci est notamment mis en évidence par l'étude RMN  $^{23}\text{Na}$  des verres résiduels P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> pour lesquels les spectres RMN  $^{23}\text{Na}$  correspondent à cette contribution vers -18/-20 ppm (Annexe 10, Figure A10.8). Concernant la variation de déplacement chimique du pic principal vers des valeurs plus positives, elle peut être reliée à une augmentation de la contribution des atomes de Na dans les zones enrichies en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ceci est vérifié par le fait qu'à partir de P6<sub>Tr</sub>, la cristallisation dans les échantillons devient significative (voir Figure 4).

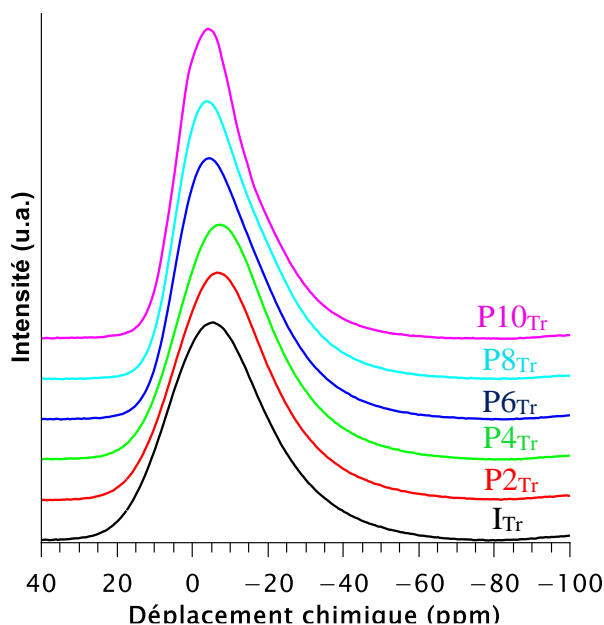


Figure 29 : Spectres RMN  $^{23}\text{Na}$  des échantillons trempés de la série Px obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

#### 5.1.4. Conclusion de l'étude structurale des échantillons trempés

Cette étude structurale a permis de montrer **que P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se trouve majoritairement dans la partie vitreuse des échantillons trempés sous forme d'entités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> isolées du réseau silicaté.** Les études RMN mettent toutefois en évidence **l'existence a minima d'une deuxième espèce phosphatée.** A partir des analyses 1D réalisées dans cette étude, il est difficile de conclure de façon certaine sur la nature de ces espèces mais l'hypothèse la plus probable est qu'il s'agit d'entités phosphatées dimériques (pyrophosphates) P<sub>(1P)</sub><sup>1</sup>.

Par ailleurs, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne semble pas avoir une influence directe sur les formateurs de réseau Si et B. Dans le cas de l'aluminium, des liaisons P – O – Al pourraient toutefois exister. Le fait que P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne semble avoir qu'une très faible influence sur le réseau vitreux est compréhensible car il se trouve majoritairement sous forme d'entités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> isolées du réseau silicaté, ces espèces n'interagissent donc pas avec les atomes de Si, Al ou B. **L'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le réseau vitreux serait donc principalement indirecte. L'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> induit un appauvrissement en ions alcalins et alcalino-terreux du réseau, ce qui peut modifier la spéciation et l'environnement des atomes de Si, Al ou B.** Ainsi l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> conduit à un réseau silicaté



plus polymérisé, la proportion d'atomes d'oxygène non-pontants des unités  $\text{SiO}_4$  diminuant. Concernant le bore, la proportion relative d'unités  $\text{BO}_4$  augmente globalement avec l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  allant donc également dans le sens d'une repolymérisation du réseau vitreux. Enfin, concernant l'aluminium, de forts taux de  $\text{P}_2\text{O}_5$  semblent causer l'apparition d'atomes d'aluminium en coordinence 5 (échantillon  $\text{P}_{10}$ ), qui, pour des taux moins élevés de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , se trouvait uniquement en coordinence 4 et une légère distorsion des tétraèdres  $\text{AlO}_4$ .

## **5.2. Etude structurale des échantillons refroidis lentement**

Dans cette partie, nous présenterons les analyses structurales relatives aux échantillons refroidis lentement de la série Px. Seules les analyses présentant des résultats différents de ceux des échantillons trempés seront détaillées, les autres sont présentées en Annexe 12.

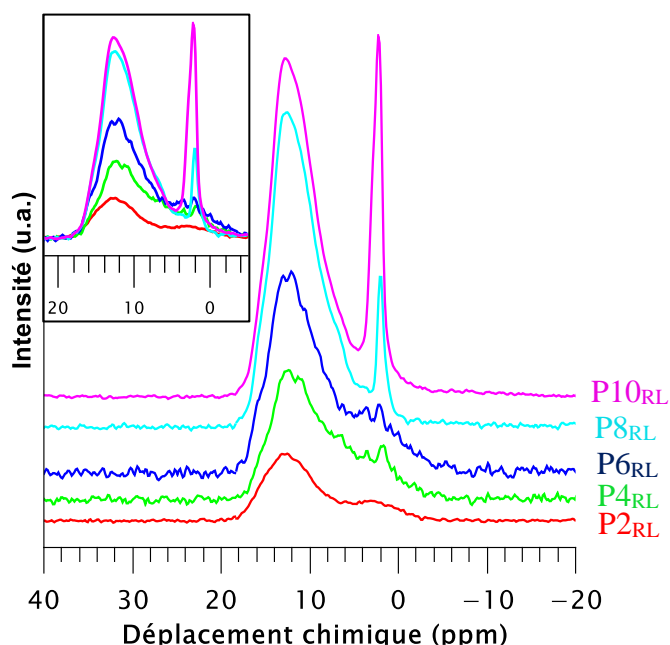
### **5.2.1. Etude structurale du verre de base I refroidi lentement**

Le verre  $\text{I}_{\text{RL}}$  (verre totalement homogène) a une structure très proche de celle de l'échantillon trempé  $\text{I}_{\text{T}}$ . Cependant, tous deux diffèrent par la proportion d'unités  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  (étude par RMN  $^{11}\text{B}$ ). Pour l'échantillon trempé, cette proportion vaut 54/46, tandis que pour l'échantillon refroidi lentement elle vaut 47/53. Cette différence est due à la vitesse de refroidissement qui a pour effet de conduire à une augmentation de la proportion d'unités  $\text{BO}_3$  lorsque celle-ci augmente. Cela est en accord avec les résultats de Wu et Stebbins [72] qui ont montré que plus le refroidissement est rapide, plus la proportion d'unités  $\text{BO}_3$  augmente, ce qui peut s'expliquer par un déplacement vers la droite de l'équilibre  $\text{BO}_4 \leftrightarrow \text{BO}_3 + \text{ONP}$  (atome d'Oxygène Non-Pontant) au sein du liquide lorsque la température croît.

### **5.2.2. Incorporation de $\text{P}_2\text{O}_5$ dans la structure du verre refroidi lentement**

#### **5.2.2.1. RMN MAS $^{31}\text{P}$**

L'évolution de l'environnement du phosphore a été étudiée par RMN MAS  $^{31}\text{P}$  dans les échantillons refroidis lentement de la série Px contenant  $\text{P}_2\text{O}_5$ , à savoir de  $\text{P}_{2\text{RL}}$  à  $\text{P}_{10\text{RL}}$ . Les spectres obtenus sont présentés en Figure 30.



**Figure 30 :** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des échantillons  $\text{P2}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P4}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P6}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P8}_{\text{RL}}$  et  $\text{P10}_{\text{RL}}$  refroidis lentement à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le médaillon présente les spectres RMN sans décalage en intensité pour comparaison directe des intensités.

Les spectres obtenus sont proches de ceux des échantillons trempés de la série Px (Figure 21). Le pic à 12 ppm correspond aux unités  $\text{PO}_4^{3-}$  libres tandis que le signal large à 2 ppm (échantillons  $\text{P2}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P4}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P6}_{\text{RL}}$ ) peut être attribué aux entités connectées  $P_{(1P)}^1$  ou  $P_{(1Si)}^1$  comme nous l'avons vu plus haut. Concernant le pic à 12 ppm, celui des échantillons fortement cristallisés ( $\text{P4}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P6}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P8}_{\text{RL}}$ ,  $\text{P10}_{\text{RL}}$ ) est plus fin comparé aux échantillons trempés, ce qui peut s'expliquer par une meilleure cristallinité de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  pour les échantillons refroidis lentement ou une quantité de cristaux plus importante, comme le montrent les analyses DRX (Figure 4 et Figure 7). D'autre part, dans la gamme à 0 – 5 ppm, pour l'échantillon  $\text{P8}_{\text{RL}}$ , on observe un pic fin à 2 ppm qui est attribuable à celui de la phase  $\text{NaCaPO}_4$  [46], par comparaison avec les analyses DRX. Il semble que ce pic commence déjà à apparaître pour les échantillons  $\text{P4}_{\text{RL}}$  et  $\text{P6}_{\text{RL}}$ , ce qui serait en accord avec les analyses DRX (Tableau 5 et Figure 7). Le pic à 2,3 ppm pour l'échantillon  $\text{P10}_{\text{RL}}$  est dû dans ce cas à la superposition des pics des phases  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Comme dans le cas des échantillons trempés, cela met en évidence que le phosphore s'incorpore majoritairement sous forme orthophosphate isolée  $\text{PO}_4^{3-}$  aussi bien dans le verre que dans les phases cristallines ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$ ).

La limitation des analyses RMN  $^{31}\text{P}$  réside dans notre cas dans le fait qu'elles ne permettent pas toujours de dissocier le signal des espèces du verre de celles présentes dans les cristaux (cas de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Pour cela, il est possible soit d'utiliser une autre technique d'analyse de structure qui permet de sélectionner la matrice vitreuse telle que le Raman ou de synthétiser de nouveaux verres, dont la composition correspond à celle du verre résiduel coexistant avec les cristaux pour les analyser en RMN (à condition qu'on ait pu déterminer cette composition par analyse

EDX ou microsonde par exemple). Concernant le Raman, les résultats sont détaillés dans le paragraphe suivant. Nous avons également synthétisé deux verres, notés P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> dont les compositions correspondent à celles des matrices vitreuses résiduelles des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> (voir Annexe 10, I et II). Cependant, leur étude montre que les mécanismes d'incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont différents entre le verre résiduel de P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> formé in situ par séparation de phase au cours du refroidissement lent des échantillons et les verres P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> synthétisés directement à partir de la composition des verres résiduels formés in situ. En effet, dans le cas de ces verres résiduels P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>, la proportion d'unités orthophosphates isolées PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> est beaucoup plus faible que pour les matrices vitreuses des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> (résultat mis en évidence par analyse Raman, voir pic  $\nu_1(\text{PO}_4)^{3-}$  entouré en vert sur la Figure 31 et pour plus de détail voir Annexe 10).

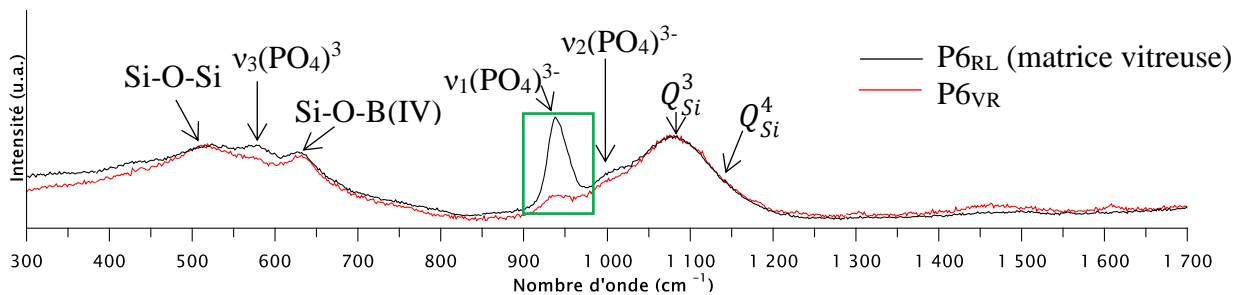


Figure 31 : Spectres Raman de la matrice vitreuse de P6<sub>RL</sub> refroidie lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C et de l'échantillon P6<sub>VR</sub> obtenu après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

Ainsi, les verres P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> ne peuvent pas être utilisés pour décrire la structure des verres résiduels de P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>, ces analyses ne seront donc pas explicitées dans le corps du manuscrit.

### 5.2.2.2. Analyse Raman

Dans le cas des échantillons refroidis lentement, la taille et la répartition des phases séparées au sein de la matrice (Figure 8) font que, pour les échantillons P2<sub>RL</sub>, P4<sub>RL</sub> et P6<sub>RL</sub>, il est possible de sonder uniquement la matrice vitreuse. La réponse de la matrice vitreuse des échantillons I<sub>RL</sub>, P2<sub>RL</sub>, P4<sub>RL</sub> et P6<sub>RL</sub> est présentée en Figure 32. Pour P8<sub>RL</sub> et P10<sub>RL</sub>, la densité des phases séparées ne permet pas de sonder sélectivement la matrice vitreuse.

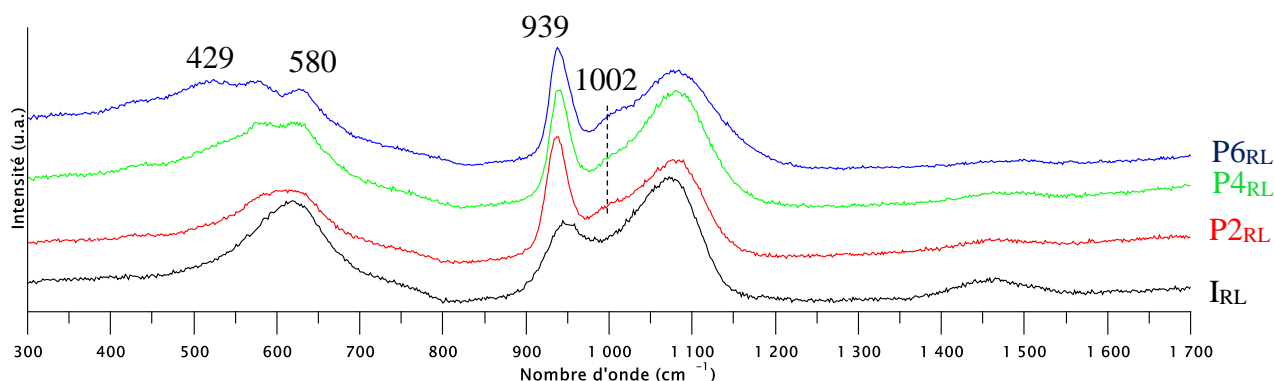


Figure 32 : Spectres Raman des matrices vitreuses des échantillons P2<sub>RL</sub>, P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> refroidis lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C.

Les analyses des matrices résiduelles de P2<sub>RL</sub>, P4<sub>RL</sub> et P6<sub>RL</sub> mettent en évidence l'apparition des quatre bandes de vibration liées à PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (939, 1002, 429 et 580 cm<sup>-1</sup>) dont on a déjà parlé plus haut (§ 5.1.2.2, Tableau 8). Cela confirme que, même au sein de la matrice vitreuse résiduelle, le phosphore s'incorpore majoritairement sous forme d'unités orthophosphates isolées.

### 5.2.3. Influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la matrice vitreuse et sur la distribution des ions alcalins

#### 5.2.3.1. Impact de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'environnement du silicium

Sur les échantillons refroidis lentement, aucune analyse RMN <sup>29</sup>Si n'a été réalisée. Les résultats Raman (Figure 32) pour les échantillons refroidis lentement suggèrent que l'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le silicium est comparable à celles des échantillons trempés, soit une polymérisation du réseau (élargissement du signal associé aux unités Q<sup>n</sup> vers les hautes fréquences indiquant une augmentation de la proportion relative d'unités Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup>) et augmentation de l'intensité dans le domaine 400-500 cm<sup>-1</sup> associé aux vibrations de déformation du réseau polymérisé [73].

#### 5.2.3.2. Impact de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'environnement du bore

L'évolution de l'environnement du bore a été étudiée par RMN MAS <sup>11</sup>B dans les échantillons refroidis lentement de la série Px. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 33 (a) et les proportions relatives des unités BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub> sont regroupées en Figure 33 (b).

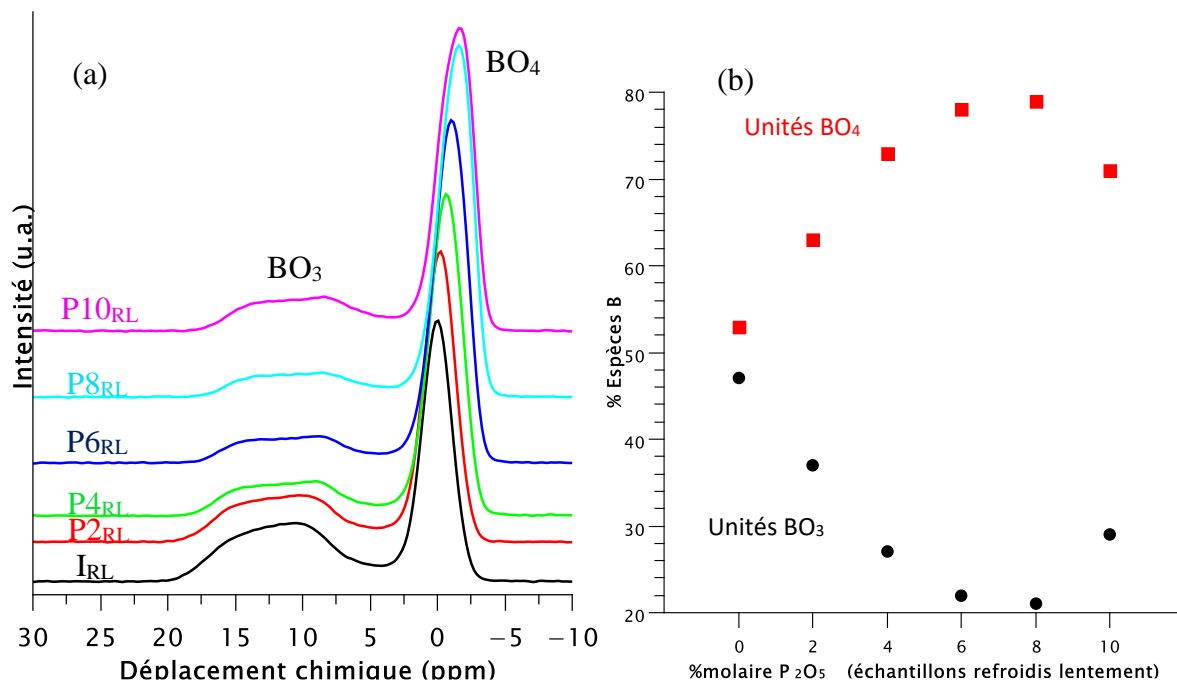


Figure 33 : (a) Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  des échantillons de la série Px refroidis lentement à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) Evolution de la proportion d'unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$  correspondantes en fonction de la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (l'erreur sur la mesure est estimée à  $\pm 1\%$ ).

Comme pour les échantillons trempés, les ajouts successifs de  $\text{P}_2\text{O}_5$  causent une modification importante des proportions d'unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ . Comme cela a été décrit pour les échantillons trempés, ceci peut s'expliquer à l'aide du modèle de Bray suite à la variation du rapport R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ). Nous estimerons que le rapport K est proche de sa valeur théorique, soit 6,2. Concernant le rapport R, pour les échantillons I<sub>RL</sub> et P2<sub>RL</sub>, sa valeur est calculée à partir de la composition nominale car I<sub>RL</sub> est homogène et P2<sub>RL</sub> est très faiblement cristallisé. Pour P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub>, P8<sub>RL</sub> et P10<sub>RL</sub>, la valeur de  $\text{Na}_2\text{O}$  a été mesurée par MEB-EDX tandis que celle de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est estimée à partir de sa valeur théorique. En effet, connaissant la quantité de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la matrice (Tableau 7), les teneurs de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (espèces qui ne se séparent pas ou en quantité négligeable) sont estimées en gardant leurs ratios constants par rapport aux composition nominales. Cette méthode a été préférée à celle qui consiste à utiliser la valeur de  $\text{B}_2\text{O}_3$  déterminée par différence dans l'analyse MEB-EDX car elle implique une erreur importante. Notons toutefois que, quelle que soit la méthode utilisée, les ratios R pour les différents échantillons sont proches. Les rapports calculés sont présentés dans le Tableau 9 et les points correspondants ont été placés sur la Figure 34.

Tableau 9 : Valeur du rapport de concentrations  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  pour le verre résiduel des différents échantillons refroidis lentement de la série Px.  $\text{Na}_2\text{O}$  est déterminé par analyse MEB-EDX et  $\text{B}_2\text{O}_3$  estimée par rapport à sa quantité nominale. L'erreur indiquée correspond à celle de la mesure MEB-EDX de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

échantillon	I	P2	P4	P6	P8	P10
R	4,1	4,1	$3,1 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,5$

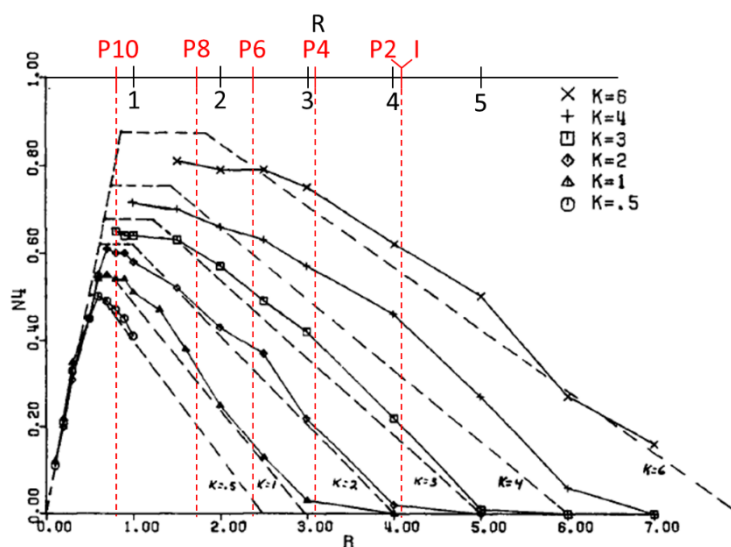


Figure 34 : Evolution de  $N_4$  en fonction de  $R$  et  $K$  dans le système ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  adapté de [25]. Les lignes pointillées représentent les prédictions du Modèle de Bray et les traits pleins représentent les points expérimentaux obtenus par Bray et al. par RMN du bore [63] [25]. Sur cette figure ont été rapportées les valeurs des rapports  $R$  pour les différents échantillons refroidis lentement de la série  $P_x$  ( $I_{RL}$ ,  $P2_{RL}$ ,  $P4_{RL}$ ,  $P6_{RL}$ ,  $P8_{RL}$ ,  $P10_{RL}$ ).

Cette comparaison qualitative permet d'expliquer les variations des teneurs relatives des différentes unités. Pour le verre de référence I, le ratio  $R$  est élevé, égal à 4,1. L'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , qui capte des ions sodium pour compenser la charge négative des unités  $\text{PO}_4^{3-}$ , diminue la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  disponible pour le réseau vitreux, ce qui équivaut à se déplacer vers les  $R$  les plus faibles sur la Figure 34. De  $I_{RL}$  à  $P6_{RL}$ , cette diminution de  $R$  se traduit par une augmentation des  $\text{BO}_4$  (Figure 33(b) et Figure 34). Pour les matrices vitreuses de  $P6_{RL}$  et  $P8_{RL}$ , on se situe dans la zone proche du plateau des unités  $\text{BO}_4$  (Figure 34), ce qui est en accord avec l'évolution expérimentale (Figure 33(b)). Enfin, la matrice vitreuse de  $P10_{RL}$  est très appauvrie en sodium (Tableau 9), son rapport  $R$  correspond à la première zone du modèle de Bray et donc à une proportion plus faible de  $\text{BO}_4$  (Figure 34), en accord avec ce qui est observé expérimentalement (Figure 33(b)).

Les autres variations des spectres du  $^{11}\text{B}$  (modification de la forme du signal des unités  $\text{BO}_3$  et du déplacement chimique des unités  $\text{BO}_4$ ) sont semblables à celles observées pour les échantillons trempés.

### 5.2.3.3. Impact de $\text{P}_2\text{O}_5$ sur l'environnement de l'aluminium

Les analyses RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  ne sont pas présentées ici (voir Annexe 12) car elles sont proches de celles des échantillons trempés. Elles mettent en évidence un effet significatif de l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur l'environnement de l'aluminium.

#### 5.2.3.4. Impact de $P_2O_5$ sur l'environnement du sodium

Les analyses RMN MAS  $^{23}Na$  ne sont pas présentées ici (voir Annexe 12) car elles sont proches de celles des échantillons trempés. Pour les plus fortes teneurs en  $P_2O_5$ , on retrouve deux contributions aux spectres RMN MAS  $^{23}Na$ , l'une correspond aux atomes de sodium dans le verre résiduel et l'autre aux atomes de sodium dans les phases séparées.

#### 5.2.4. Conclusion de l'étude structurale des échantillons refroidis lentement

Les conclusions de cette étude des échantillons refroidis lentement sont proches de celles des échantillons trempés. En effet, de la même façon que pour les échantillons trempés, on voit que  **$P_2O_5$  se trouve majoritairement dans la partie vitreuse des échantillons sous forme d'entités  $PO_4^{3-}$  isolées du réseau silicaté.** Une deuxième espèce existe également, attribuée aux unités  $P_{(1P)}^1$ . Par ailleurs, l'influence sur les formateurs de réseau reste faible.

Cette étude des échantillons refroidis lentement permet cependant de sonder sélectivement la matrice vitreuse (MEB-EDX ou Raman). Les évolutions du ratio R ( $Na_2O/B_2O_3$ ) dans la matrice vitreuse le long de la série Px ainsi déterminée a montré que l'évolution expérimentale de la proportion des unités  $BO_4$  est en accord avec les prévisions du modèle de Bray. Pour mieux étudier l'incorporation de  $P_2O_5$  dans la matrice vitreuse, des nouveaux verres ( $P6_{VR}$  et  $P8_{VR}$ ) dont la composition correspond à celle de la matrice vitreuse de  $P6_{RL}$  et  $P8_{RL}$  ont été synthétisés. Leur analyse a cependant mis en évidence que ces verres ne sont pas adéquats pour simuler la matrice vitreuse de  $P6_{RL}$  et  $P8_{RL}$ . Cela donne une information importante : le mécanisme d'incorporation de  $P_2O_5$  dans la matrice vitreuse dépend de l'histoire compositionnelle de l'échantillon. En effet, pour un échantillon où des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation ont lieu et qui mènent à une matrice vitreuse avec  $\sim 1$  % mol de  $P_2O_5$ , le phosphore contenu dans la matrice est très majoritairement isolé tandis qu'un échantillon directement formé avec 1 % mol de  $P_2O_5$  (menant à un verre homogène) présente majoritairement des unités plus polymérisées (voir Annexe 10).

## 6. Effet de la modification du ratio $Na_2O/B_2O_3$ sur l'incorporation du phosphore

Le système étudié dans ce chapitre est très riche en oxydes alcalins.  $P_2O_5$  peut donc s'incorporer très majoritairement sous forme d'entités isolées  $PO_4^{3-}$  en rentrant dans les régions les plus riches en ions alcalins afin de compenser la charge négative de ces entités. Au cours du refroidissement du liquide en fusion il est aisé d'imaginer que de telles zones pourront coalescer conduisant à de la démixtion puis à la formation de phases cristallines riches en phosphore et

en alcalins. Ainsi, afin de réduire la tendance des verres renfermant du phosphore à cristalliser, nous avons cherché à accroître la solubilité de ce dernier en réduisant la quantité d'ions alcalins et en tentant de favoriser les connections entre le phosphore et le réseau vitreux en réduisant d'une part la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  et en augmentant d'autre part la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . En effet, les travaux de Muñoz et al. [4] ont mis en évidence que plus la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  augmente, plus le nombre de liaisons P – O – B augmente sur des verres du système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ . Le phosphore serait donc plus lié au réseau silicaté suite à l'ajout de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ce qui pourrait diminuer sa tendance à la cristallisation dans nos matériaux [48].

Le but de ce prolongement exploratoire de l'étude sur les verres simplifiés renfermant du phosphore est donc de se pencher sur l'influence d'un changement de composition sur l'incorporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pour lequel la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  a été diminuée au profit de celle en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Il aurait également été possible d'augmenter la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cependant cette option n'a pas été retenue car cet oxyde provoque une augmentation importante de la viscosité du liquide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un oxyde qui augmente le degré de réticulation du réseau vitreux) et pourrait également conduire à un accroissement de la température de liquidus du système. On souhaite éviter ces phénomènes car pour le procédé industriel, la température de fusion est limitée à 1100 °C.

La composition dont nous sommes partis pour cette étude est celle du verre P6 renfermant une teneur significative en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (6 % mol) et qui conduisait à de la cristallisation de phosphate aussi bien par trempe que par refroidissement lent (très majoritairement la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Dans ce verre, le ratio molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  vaut 4 (Chapitre 2, § 1.2.2, Tableau 8). Ici, deux autres valeurs de ce rapport ont été testées : 2 et 1 (Chapitre 2, § 1.2.2, Tableau 13). Un ratio de 1 se rapproche du ratio dans les verres nucléaires pour les déchets de haute activité (il vaut 0,8 dans le cas du R7T7 par exemple [1]). L'étude réalisée étant essentiellement qualitative et exploratoire, nous ne détaillerons pas les résultats comme précédemment pour la série Px mais nous dégagerons les grandes tendances observées lors du changement de ratio en termes d'impact sur l'homogénéité des verres obtenus.

La Figure 35 présente, les aspects macroscopique (photographies) et microscopique (clichés MEB) et les phases cristallines en présence (identifiées par DRX) pour les trois ratios  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  étudiés à la fois pour les échantillons trempés et ceux refroidis lentement. Concernant les échantillons trempés, ils deviennent macroscopiquement plus opaques quand le ratio diminue. La taille des hétérogénéités visibles au MEB augmente (plusieurs dizaines de microns pour les cristaux de  $\text{NaCaPO}_4$ ) et les phases cristallines formées changent de nature ou



de proportion : la proportion en  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  diminue et des phases plus sodocalciques et/ou avec des unités phosphatées plus polymérisées apparaissent ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ ,  $\text{NaCaPO}_4$ ). Qualitativement, on n'observe donc pas de diminution de la cristallisation avec la diminution du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ . Pour les échantillons refroidis lentement, avec la diminution du ratio, on observe la diminution de la teneur en  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  au profit de celle en  $\text{NaCaPO}_4$  mais les clichés MEB ne montrent pas non plus de baisse de la tendance à la cristallisation.

Ainsi, qualitativement, il n'y a pas d'effet montrant une diminution de la cristallisation avec la diminution du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ , c'est plutôt le contraire qui est observé. On peut alors se demander pourquoi l'effet observé n'est pas celui attendu compte tenu de ce nous avons indiqué plus haut. Ce qui ressort de l'analyse des cristaux est la proportion accrue de Ca en leur sein lorsque le ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  diminue. Ainsi, le calcium<sup>3</sup>, qui a tendance à se séparer du réseau vitreux et à s'associer aussi au phosphore dans les zones dépolymérisées (voir Tableau 6 et Tableau 7), remplacerait ici le sodium pour compenser les unités phosphatées. Il serait par la suite intéressant de diminuer la quantité en CaO pour voir l'influence sur la cristallisation des phases phosphatées.

---

<sup>3</sup> Pour les trois compositions étudiées ici,  $[\text{CaO}] = 5,78 \text{ \% mol.}$

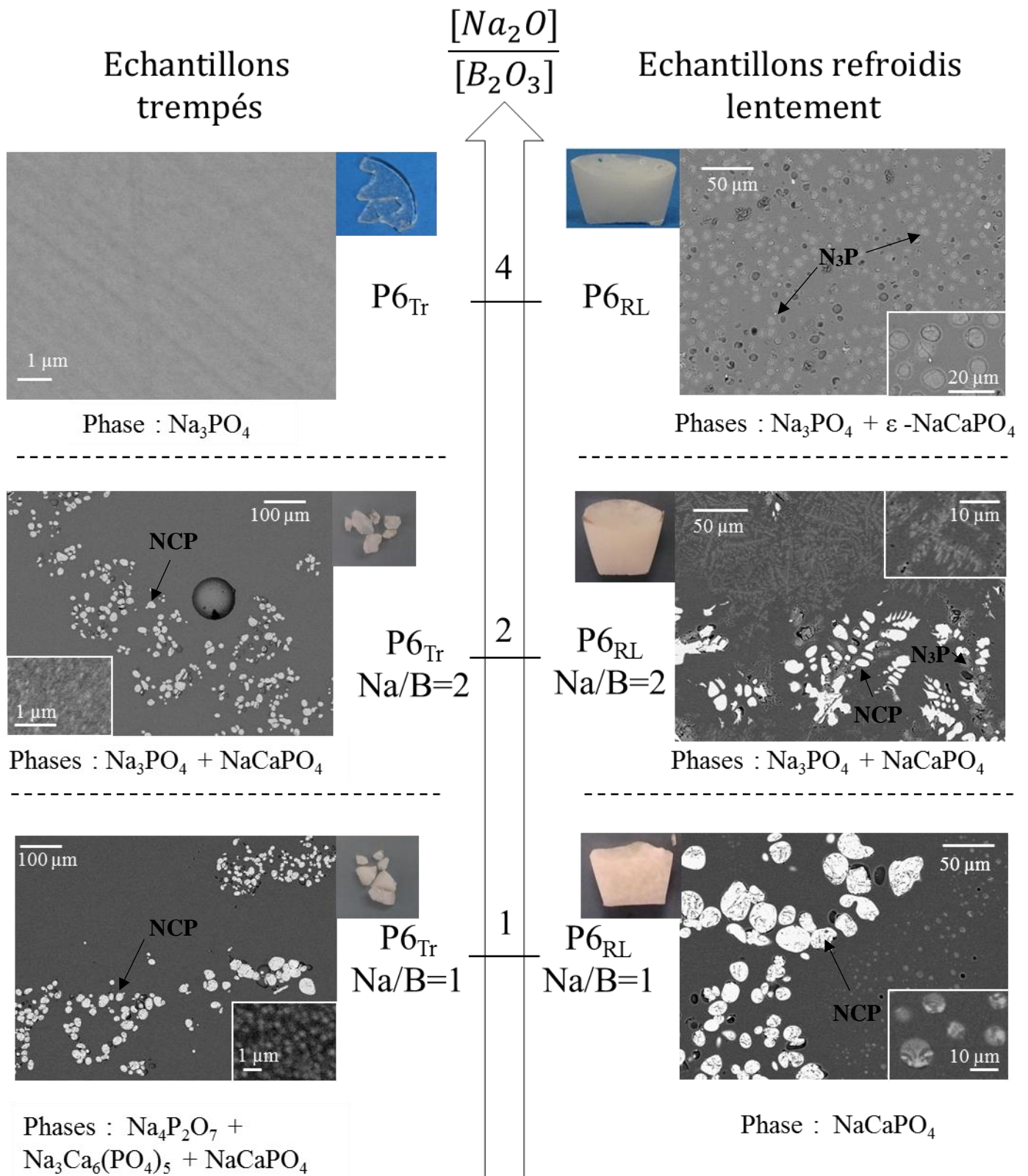


Figure 35 : Evolution de l'aspect macroscopique (photographie), de l'aspect microscopique (clichés MEB, électrons rétro-diffusés) et des phases cristallines en fonction du ratio  $Na_2O/B_2O_3$ .  $N_3P = Na_3PO_4$ ,  $NCP = NaCaPO_4$ .  $\epsilon$  signifie qu'il y a uniquement une faible quantité de cette phase cristallisée. Références ICDD des phases cristallines identifiées par DRX :  $Na_3PO_4$  : 00-031-1318,  $Na_4P_2O_7$  : 04-018-4331,  $Na_3Ca_6(PO_4)_5$  : 00-011-0236,  $NaCaPO_4$  : 04-016-6900.

## 7. Conclusion du Chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'incorporation de  $P_2O_5$  dans un verre de composition simplifiée, noté I,  $50,6 SiO_2 - 8,2 B_2O_3 - 33,4 Na_2O - 6,1 CaO - 1,7 Al_2O_3$  (%mol), dérivée de celle du verre 20.R (Chapitre 3, § 4.4). Des quantités croissantes en  $P_2O_5$  y ont été ajoutées jusqu'à démixtion de la fonte (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 %mol).

### 7.1. Mécanisme d'incorporation du phosphore dans la matrice vitreuse

Les études menées sur l'incorporation du phosphore dans le verre de base I après trempe ou refroidissement lent ont mis en évidence **que celui-ci s'incorpore majoritairement sous forme d'entités isolées  $PO_4^{3-}$  (i.e. pas ou peu de liaisons avec le réseau aluminoborosilicaté). Une deuxième espèce phosphatée minoritaire est cependant présente** (mise en évidence par RMN  $^{31}P$ , signal à 2-3 ppm) **mais les études menées dans le cadre de cette thèse n'ont pas permis de déterminer précisément leur nature. L'hypothèse la plus probable est toutefois que cette deuxième espèce correspond à des entités pyrophosphates isolées  $P_2O_7^{4-}$ .** Ainsi, les liaisons entre le phosphore et le réseau aluminoborosilicaté, si elles existent, sont minoritaires. D'autre part, le phosphore s'associe aux oxydes alcalins et alcalino-terreux du réseau pour compenser la charge des unités négatives formées. Cela a pour conséquence de diminuer la quantité d'oxydes alcalins et alcalino-terreux disponibles pour dépolymériser le réseau silicaté. Il convient de noter que la diminution relative de CaO est plus importante que celle de  $Na_2O$  (voir Tableau 7), ce qui confirme la tendance du calcium à se séparer du réseau vitreux pour accompagner le phosphore, comme le suggérait le Chapitre 3. En effet, on observe la cristallisation de phases  $Na_3PO_4$  contenant du calcium dans sa structure et de phases  $NaCaPO_4$ .

Par ailleurs, **la limite de solubilité de  $P_2O_5$  dans cette série est faible** : entre 2 %mol (4,5 %mass) et 4 %mol (8,7 %mass) pour les échantillons trempés, et moins de 2 %mol pour les échantillons refroidis lentement. Au-delà de ces teneurs, des phases cristallisées apparaissent. La phase majoritaire est  $\gamma-Na_3PO_4$ . La cristallisation de cette phase est très importante au sein des échantillons de la série, ce qui s'explique notamment par le fait que  $P_2O_5$  est majoritairement sous forme  $PO_4^{3-}$  isolée du réseau silicaté. Cette phase n'est pas pure, du calcium se substitue au sodium, comme l'ont montré les analyses EDX et Raman et l'étude des céramiques  $Na_{3-2x}Ca_xPO_4$ . Par ailleurs, pour les teneurs plus élevées en phosphore, on observe également les phases  $NaCaPO_4$  (à 10 %mol de  $P_2O_5$  pour les échantillons trempés et au-dessus de 4 %mol pour les échantillons refroidis lentement) et  $Na_4P_2O_7$  (à 10 %mol de  $P_2O_5$  pour les échantillons trempés et refroidis lentement).

Enfin, la diminution du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  ne met pas en évidence de diminution de la cristallisation des phosphates mais montre que celles-ci deviennent plus calciques.

## 7.2. Mise en perspective des résultats de la série Px avec l'étude des verres de composition plus complexe du Chapitre 3

Dans cette dernière partie, nous comparerons les résultats obtenus dans cette étude sur l'incorporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans un verre simplifié (verre de référence I) aux résultats recueillis sur les échantillons complexes (Chapitre 3). Pour cela, trois compositions complexes à teneur élevée en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ont été choisies : 10.P50, 30.R et 20.P50. Ces trois compositions sont rappelées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Composition nominale des échantillons 10.P50, 30.R et 20.P50 en %mass et %mol d'oxydes.

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>
10.P50	%mass	44,45	8,65	21,54	5,40	4,50	2,051	5,77	1,55	<b>5,00</b>	0,66	0,43
	%mol	47,19	7,93	22,17	6,14	9,61	1,28	2,30	0,80	<b>2,25</b>	0,15	0,19
30.R	%mass	39,49	7,12	18,29	4,20	3,50	2,58	5,92	7,26	<b>6,49</b>	3,12	2,04
	%mol	45,68	7,11	20,51	5,21	8,14	1,76	2,58	4,10	<b>3,18</b>	0,77	0,98
20.P50	%mass	40,90	7,80	19,58	4,80	4,00	2,10	5,53	3,09	<b>10,00</b>	1,33	0,87
	%mol	45,70	7,52	21,21	5,75	8,99	1,38	2,33	1,68	<b>4,73</b>	0,32	0,40

Ces échantillons contiennent des proportions croissantes de  $\text{P}_2\text{O}_5$  comprises entre 2 et 5 %mol et peuvent être comparés aux compositions simplifiées P2 et P4. La comparaison en termes de phases cristallisées formées au cours de la trempe ou d'un refroidissement lent de la fonte est récapitulée dans la Figure 36.

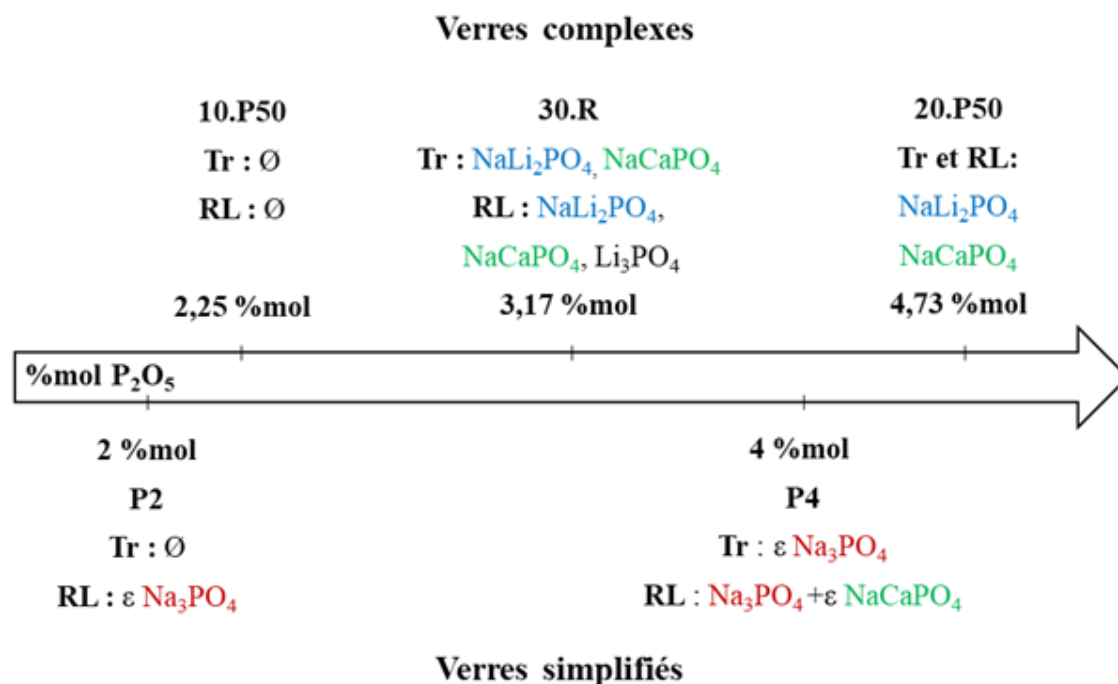


Figure 36 : Comparaison des cristallisations observées pour les échantillons complexes 10.P50, 30.R et 20.P50 et les échantillons simplifiés P2 et P4 (Ø : pas de cristallisation,  $\varepsilon$  devant le nom de la phase signifie que celle-ci est présente en très faible proportion).

Tout d'abord, il apparaît que les phases phosphatées alcalines ne sont pas de même nature entre les échantillons complexes et ceux simplifiés :  $\text{NaLi}_2\text{PO}_4$  (et très ponctuellement  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) cristallise dans les cas des échantillons complexes tandis que pour les échantillons simplifiés, la phase observée est  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Cela confirme la plus forte tendance du lithium à se séparer du réseau vitreux et à s'incorporer dans les phases séparées riches en phosphore comparé au sodium, le lithium ayant une force de champ plus élevée que le sodium. La phase sodo-calcique  $\text{NaCaPO}_4$  apparaît quant à elle pour les deux types d'échantillons.

Les taux de  $\text{P}_2\text{O}_5$  auxquels apparaissent les cristallisations ne sont pas directement comparables car la matrice vitreuse n'a pas la même composition entre les échantillons complexes et les simplifiés. On peut toutefois constater que ces teneurs limites sont voisines.

Ces différences mises à part, il apparaît que les échantillons simplifiés donnent une estimation raisonnable des mécanismes d'incorporation du phosphore dans les échantillons complexes, hormis pour la nature des phases cristallisées (absence de lithium dans les verres de la série Px). Ce mécanisme d'incorporation n'aurait pas pu être suivi dans les verres complexes du fait du trop grand nombre d'oxydes présents et de la présence d'espèces paramagnétiques en fortes concentrations qui rendaient impossible l'étude RMN. Cette différence de nature des phases cristallisées serait à prendre en compte dans une éventuelle étude sur le vieillissement de ces verres.

## 8. Références bibliographiques du Chapitre 4

- [1] J.P. Icenhower, C.I. Steefel, Dissolution rate of borosilicate glass SON68: A method of quantification based upon interferometry and implications for experimental and natural weathering rates of glass, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 157 (2015) 147–163.
- [2] C. Cousi, Séparation de phase et cristallisation induites par l'ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calcique, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2004.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/36/093/36093036.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/093/36093036.pdf).
- [3] O. Pinet, J.L. Dussossoy, C. David, C. Fillet, Glass matrices for immobilizing nuclear waste containing molybdenum and phosphorus, *J. Nucl. Mater.* 377 (2008) 307–312.
- [4] F. Muñoz, L. Montagne, L. Delevoye, A. Durán, L. Pascual, S. Cristol, J.F. Paul, Phosphate speciation in sodium borosilicate glasses studied by nuclear magnetic resonance, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 2958–2968.
- [5] C.A. Angell, A. Dworkin, Strong and fragile plastic crystals, *J. Chim. Phys.* 82 (1985) 773–777.
- [6] B. Stevansson, R. Mathew, M. Edén, Assessing the phosphate distribution in bioactive phosphosilicate glasses by  $^{31}\text{P}$  solid-state NMR and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 8863–8876.
- [7] Y. Yu, B. Stevansson, M. Edén, Medium-range structural organization of phosphorus-bearing borosilicate glasses revealed by advanced solid-state NMR experiments and MD simulations: Consequences of B/Si substitutions, *J. Phys. Chem. B.* 121 (2017) 9737–9752.
- [8] A. Ghule, N. Baskaran, R. Murugan, H. Chang, Phase transformation studies of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  by thermo-Raman and conductivity measurements, *Solid State Ionics.* 161 (2003) 291–299.
- [9] D.M. Wiench, M. Jansen, Über  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ : Versuche zur Reindarstellung, Kristallstruktur der Hochtemperaturform, *ZAAC, J. Inorg. Gen. Chem.* 461 (1980) 101–108.
- [10] R.J. Harrison, A. Putnis, W. Kockelmann, Phase transition behaviour and equilibrium phase relations in the fast-ion conductor system  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3252–3259.
- [11] M. Magnin, Etudes des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2010.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/039/42039802.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/039/42039802.pdf).
- [12] X. Orlhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1999.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/31/058/31058405.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/058/31058405.pdf).

- [13] R. Dupree, D. Holland, M.G. Mortuza, M.W.G. Lockyer, An MAS NMR study of network - cation coordination in phosphosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 106 (1988) 403–407.
- [14] A. Tilocca, A.N. Cormack, Structural effects of phosphorus inclusion in bioactive silicate glasses structural effects of phosphorus inclusion in bioactive silicate glasses, *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 14256–14264.
- [15] A. Tilocca, A.N. Cormack, N.H. De Leeuw, The structure of bioactive silicate glasses: New insight from molecular dynamics simulations, *Chem. Mater.* 19 (2007) 95–103.
- [16] F. Fayon, C. Duée, T. Poumeyrol, M. Allix, D. Massiot, Evidence of nanometric-sized phosphate clusters in bioactive glasses as revealed by solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 2283–2288.
- [17] R. Mathew, C. Turdean-Ionescu, B. Stevansson, I. Izquierdo-Barba, A. García, D. Arcos, M. Vallet-Regí, M. Edén, Direct probing of the phosphate-ion distribution in bioactive silicate glasses by solid-state NMR: Evidence for transitions between random/clustered scenarios, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1877–1885.
- [18] M. Witschas, H. Eckert,  $^{31}\text{P}$  and  $^{23}\text{Na}$  solid-state NMR studies of cation dynamics in HT-sodium orthophosphate and the solid solutions  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)_x\text{-(Na}_3\text{PO}_4)_{1-x}$ , *J. Phys. Chem. A*. 103 (1999) 10764–10775.
- [19] J.T.S. Irvine, A.R. West, Solid electrolytes based on  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{:M}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Zr, Hf, Ti, Sn, Ce, Th}$ ), *J. Solid State Chem.* 74 (1988) 385–392.
- [20] J.T.S. Irvine, A.R. West, Solid electrolytes based on  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{:M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mg, Zn, Ca, Sr}$ ), *Solid State Ionics*. 37 (1989) 73–78.
- [21] A.-W. Kolsi, Stabilisation des formes haute température des phosphates  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$  par des cations divalents, *Rev. Chim. Minérale*. 13 (1976) 416–421.
- [22] S. Prasad, A. Gaddam, A. Jana, S. Kant, P.K. Sinha, S. Tripathy, K. Annapurna, J.M.F. Ferreira, A.R. Allu, K. Biswas, Structure and stability of high CaO- and  $\text{P}_2\text{O}_5$ -containing silicate and borosilicate bioactive glasses, *J. Phys. Chem. B*. 123 (2019) 7558–7569.
- [23] C. Nelson, D.R. Tallant, Raman studies of sodium silicate glasses with low phosphate contents, *Phys. Chem. Glas.* 25 (1984) 31–38.
- [24] A. Hooper, P. McGeehin, K.T. Harrison, B.C. Tofield, Ionic conductivity of pure and doped  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , *J. Solid State Chem.* 24 (1978) 265–275.
- [25] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao,  $^{11}\text{B}$  NMR studies and structural modeling of  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses of high soda content, *J. Non. Cryst. Solids*. 58 (1983) 1–16.
- [26] B.C. Bunker, Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures, *Phys. Chem. Glas.* 31 (1990) 30–40.

- [27] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y. Yue, Topological principles of borosilicate glass chemistry, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 12930–12946.
- [28] S. Wang, J.F. Stebbins, Multiple-quantum magic-angle spinning  $^{17}\text{O}$  NMR studies of borate, borosilicate, and boroaluminate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1519–1528.
- [29] L.S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 315 (2003) 239–255.
- [30] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 292 (2001) 167–176.
- [31] D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation, *J. Non. Cryst. Solids.* 58 (1983) 323–352.
- [32] P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy., *Am. Mineral.* 69 (1984) 622–644.
- [33] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering, *J. Non. Cryst. Solids.* 20 (1976) 193–224.
- [34] E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, H. Jain, C.H. Hsieh, Vibrational study of the role of trivalent ions in sodium trisilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 171 (1994) 31–45.
- [35] D. Möncke, D. Ehrt, C.P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, A.G. Kalampounias, Thermal history of a low alkali borosilicate glass probed by infrared and Raman spectroscopy, *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A.* 47 (2006) 133–137.
- [36] B.O. Mysen, M. Scanrn, Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts; a Raman spectroscopic study, *Am. Miner.* 65 (1980) 690–710.
- [37] T. Furukawa, K.E. Fox, W.B. White, Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3226–3237.
- [38] H. Gan, P.C. Hess, R.J. Kirkpatrick, Phosphorus and boron speciation in  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58 (1994) 4633–4647.
- [39] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Wallez, D. Ghaleb, A Raman and MAS NMR study of mixed alkali Na-K and Na-Li aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 341 (2004) 26–34.
- [40] Hao Gan, P.C. Hess, Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses, *Am. Mineral.* 77 (1992) 495–506.
- [41] P. Glatz, Influence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur la structure et la nucléation de verres d'aluminosilicates d'alcalins., Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02865425v2>.



- [42] G.D. Cody, B. Mysen, G. Saggi-Szabo, J.A. Tossell, Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts : I . A multinuclear ( $^{27}\text{Al}$  ,  $^{29}\text{Si}$  ,  $^{31}\text{P}$ ) MAS NMR and ab initio chemical shielding ( $^{31}\text{P}$ ) study of phosphorous speciation in silicate glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65 (2001) 2395–2411.
- [43] M.J. Toplis, T. Schaller, A  $^{31}\text{P}$  MAS NMR study of glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-y\text{P}_2\text{O}_5$ , *J. Non. Cryst. Solids.* 224 (1998) 57–68.
- [44] S. Hayashi, K. Hayamizu, High-resolution solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR of alkali phosphates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 3061–3068.
- [45] G.C. Gunter, R. Craciun, M.S. Tam, J.E. Jackson, D.J. Miller, FTIR and  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopic analyses of surface species in phosphate-catalyzed lactic acid conversion, *J. Catal.* 164 (1996) 207–219.
- [46] H. Bradtmüller, B.M. Cerrutti, M.T. Souza, E.D. Zanotto, H. Eckert, Structural characterization of boron-containing glassy and semi-crystalline Biosilicate® by multinuclear NMR, *J. Non. Cryst. Solids.* 505 (2019) 390–399.
- [47] E. Leonova, I. Izquierdo-Barba, D. Arcos, A. López-Noriega, N. Hedin, M. Vallet-Regí, M. Edén, Multinuclear solid-state NMR studies of ordered mesoporous bioactive glasses, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 5552–5562.
- [48] N. Stone-Weiss, H. Bradtmüller, M. Fortino, M. Bertani, R.E. Youngman, A. Pedone, H. Eckert, A. Goel, Combined experimental and computational approach toward the structural design of borosilicate-based bioactive glasses (preprint), *J. Phys. Chem. C.* (2020).
- [49] A. Saitoh, G. Tricot, P. Rajbhandari, S. Anan, H. Takebe, Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  substitution on the properties and structure of tin boro-phosphate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 149 (2015) 648–656.
- [50] M.W.G. Lockyer, D. Holland, R. Dupree, NMR investigation of the structure of some bioactive and related glasses, *J. Non-Crystalline Solids Non.* 188 (1995) 207–219.
- [51] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and, Handb. Vib. Spectrosc.* (2006) 1872–1892.
- [52] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana,  $\beta$ -Rhenanite ( $\beta\text{-NaCaPO}_4$ ) as weak interphase for hydroxyapatite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1923–1929.
- [53] C. Bhongale, A. Ghule, R. Murugan, H. Chang, Thermo-Raman studies on dehydration of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and phase transformations, *J. Therm. Anal. Calorim.* 65 (2001) 891–905.
- [54] L. Popovic, D. De Waal, J.C. Boeyens, Correlation between Raman wavenumbers and P-O bond lengths in crystalline inorganic phosphates, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 2–11.

- [55] Z. Wang, S. Cai, M. Zhang, M. Guo, Z. Zhang, Structural investigation of phosphorus in CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary glass, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 48 (2017) 1139–1148.
- [56] J. Ding, Y. Chen, W. Chen, L. Hu, G. Boulon, Effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the structural and spectroscopic properties of sodium aluminosilicate glass, *Chinese Opt. Lett.* 10 (2012) 071602.
- [57] N. Shibata, M. Horigudhi, T. Edahiro, Raman spectra of binary high-silica glasses and fibers containing GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Non. Cryst. Solids.* 45 (1981) 115–126.
- [58] R. Youngman, NMR spectroscopy in glass science: A review of the elements, *Materials (Basel)*. 11 (2018).
- [59] L.S. Du, J.F. Stebbins, Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: A high-resolution <sup>11</sup>B and <sup>17</sup>O NMR study, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 10063–10076.
- [60] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J.L. Dussossoy, Effect of compositional variations on charge compensation of AlO<sub>4</sub> and BO<sub>4</sub> entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1895–1898.
- [61] D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, T. Charpentier, I. Bardez, Structural role and distribution of alkali and alkaline-earth cations in rare earth-rich aluminoborosilicate glasses, *Adv. Mater. Res.* 39–40 (2008) 19–24.
- [62] F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, C. Cailleteau, Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2693–2704.
- [63] Y.H. Yun, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Non. Cryst. Solids.* 27 (1978) 363–380.
- [64] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003519>.
- [65] R. Martens, W. Müller-Warmuth, Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions - an NMR study, *J. Non. Cryst. Solids.* 265 (2000) 167–175.
- [66] J.F. Stebbins, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides in Geochemistry and Geophysics, *Handb. Phys. Constants 2.* (1995) 303–332.
- [67] F. Angeli, T. Charpentier, P. Faucon, J.C. Petit, Structural characterization of glass from the inversion of <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al 3Q-MAS NMR spectra, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 10356–10364.
- [68] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Magi, High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates, *J. Am. Ceram. Soc.* 108 (1986) 1730–1735.

- [69] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses, *Phys. Chem. Glas.* 34 (1993) 52–57.
- [70] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, T. Charpentier, Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 75 (2011) 2453–2469.
- [71] F. Angeli, J.M. Delaye, T. Charpentier, J.C. Petit, D. Ghaleb, P. Faucon, Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance: A  $^{23}\text{Na}$  3Q-MAS NMR and molecular dynamics study, *J. Non. Cryst. Solids.* 276 (2000) 132–144.
- [72] J. Wu, J.F. Stebbins, Quench rate and temperature effects on boron coordination in aluminoborosilicate melts, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 2097–2108.
- [73] B. Hehlen, D.R. Neuville, D. Kilymis, S. Ispas, Bimodal distribution of Si–O–Si angles in sodo-silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 469 (2017) 39–44.



## **Chapitre 5**

# **Incorporation du molybdène seul puis en présence de phosphore dans les verres simplifiés**

<b>1. Etude de la série d'échantillons à teneur variable en MoO<sub>3</sub>.....</b>	<b>203</b>
1.1. Objectifs de l'étude .....	203
1.2. Propriétés thermiques : évolution de la température de transition vitreuse .....	204
1.3. Etude microstructurale de la série Mox.....	205
1.3.1. <i>Echantillons trempés</i> .....	205
1.3.2. <i>Echantillons refroidis lentement</i> .....	208
1.4. Etude structurale de la série Mox .....	213
1.4.1. <i>Etude structurale des échantillons trempés de la série Mox</i> .....	213
1.4.2. <i>Etude structurale des échantillons refroidis lentement de la série Mox</i> .....	216
1.4.3. <i>Bilan de l'étude sur l'incorporation du molybdène</i> .....	218
<b>2. Effet de l'incorporation simultanée de P et Mo .....</b>	<b>219</b>
2.1. Objectifs de l'étude .....	219
2.2. Etude de la série d'échantillons à 3 %mol de MoO <sub>3</sub> et à teneur variable en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – série Mo <sub>3</sub> Px.....	220
2.2.1. <i>Limite de démixtion macroscopique</i> .....	220
2.2.2. <i>Evolution de la température de transition vitreuse</i> .....	221
2.2.3. <i>Etude microstructurale de la série Mo<sub>3</sub>Px</i> .....	221
2.3. Etude de la série d'échantillons à 6 %mol de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et à teneur variable en MoO <sub>3</sub> – série P6Mox 235	
2.4. Conclusion sur l'étude des séries Mo <sub>3</sub> Px et P6Mox.....	236
2.5. Influence du changement de composition de la matrice vitreuse.....	237
<b>3. Conclusion du Chapitre 5.....</b>	<b>240</b>
3.1. Incorporation de MoO <sub>3</sub> seul dans la matrice .....	240
3.2. Incorporation conjointe de P et Mo dans la matrice.....	241
<b>4. Références bibliographiques du Chapitre 5 .....</b>	<b>241</b>



## **Chapitre 5**

### **Incorporation du molybdène seul puis en présence de phosphore dans les verres simplifiés**

Dans le chapitre précédent, l'incorporation de  $P_2O_5$  seul dans un verre simplifié aluminoborosilicaté de référence I ( $50,6 SiO_2 - 8,2 B_2O_3 - 33,4 Na_2O - 6,1 CaO - 1,7 Al_2O_3$ , %mol) a été étudiée tant du point de vue structural (mode d'incorporation du phosphore dans le réseau vitreux et impact sur ce dernier) que du point de vue microstructural (nature et distribution des phases cristallines phosphatées susceptibles de se former). Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats concernant tout d'abord l'incorporation de  $MoO_3$  au sein du même verre de référence I en adoptant une démarche similaire (série  $Mo_x$  à teneur croissante en  $MoO_3$ ). Ensuite, nous nous pencherons sur l'incorporation conjointe de  $P_2O_5$  et  $MoO_3$  pour déterminer l'influence relative de ces deux oxydes, puisqu'ils sont simultanément présents dans les déchets de démantèlement qui nous intéressent (série  $Mo_3P_x$ , à teneur fixée en  $MoO_3$  et avec des teneurs croissantes en  $P_2O_5$  et série  $P_6Mo_x$  à teneur fixée en  $P_2O_5$  et avec des teneurs croissantes en  $MoO_3$ ). Cette dernière étude a pour objectif principal d'estimer de quelle façon la présence d'un oxyde ( $P_2O_5$ ) abondant dans les déchets et présentant une solubilité limitée dans le verre de référence peut impacter la solubilité d'un autre oxyde ( $MoO_3$ ) provenant des déchets et également peu soluble dans ce verre. Des études de la littérature montrent par exemple des effets bénéfiques de certains éléments (comme  $Nd_2O_3$  [1,2] ou  $V_2O_5$  [3]) sur la solubilité du molybdène dans les verres borosilicatés. En outre, deux études semblent montrer un effet bénéfique de  $P_2O_5$  sur la solubilité de  $MoO_3$  [4,5].

#### **1. Etude de la série d'échantillons à teneur variable en $MoO_3$**

##### **1.1. Objectifs de l'étude**

Contrairement au phosphore qui avait été relativement peu étudié jusqu'à présent dans le contexte des verres nucléaires (car présent en faible quantité dans les flux de déchets), le molybdène est un élément bien connu dans la littérature des verres nucléaires et plus particulièrement dans les travaux de recherche du CEA (on peut citer les travaux de doctorat de Magali Magnin [6], Nolwenn Chouard [1], Clémentine Cousi [7] ou Elodie Nicoleau [8]).

Ainsi, dans le cadre de notre travail de thèse, le molybdène ne sera pas étudié de façon aussi détaillée et approfondie que le phosphore. Il s'agira ici de déterminer les caractéristiques importantes de l'incorporation du molybdène seul dans la matrice de référence choisie. Celles-ci nous serviront ensuite pour l'étude de l'incorporation simultanée de phosphore et de molybdène. On s'intéressera donc ici particulièrement à la limite de solubilité du molybdène, aux phases molybdates susceptibles de se former ainsi qu'à l'influence du molybdène sur la structure du réseau vitreux.

La série avec le molybdène seul, notée Mox, a été réalisée à partir du verre de base I de composition 50,6 SiO<sub>2</sub> – 8,2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 33,4 Na<sub>2</sub>O – 6,1 CaO – 1,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol). Des quantités croissantes de MoO<sub>3</sub> ont été ajoutées (0, 1, 2, 3 % mol) (voir compositions Chapitre 2, Tableau 10) jusqu'à apparition de cristaux de molybdates dans les échantillons trempés. Comme pour la série Px, deux types de refroidissements ont été appliqués : les échantillons ont été soit trempés par écrasement entre deux plaques métalliques, soit refroidis lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> à partir de la fonte à 1100 °C. Les analyses microstructurales et structurales sont présentées dans cette partie.

## 1.2. Propriétés thermiques : évolution de la température de transition vitreuse

Les thermogrammes ATD des échantillons trempés sont présentés en Annexe 4. Il apparaît que **la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> des échantillons trempés de la série Mox n'est que très peu impactée par l'ajout d'oxyde de molybdène<sup>1</sup>** (Tableau 1) ce qui est en accord avec nos résultats sur les verres complexes où nous avons vu que l'ajout de MoO<sub>3</sub> jusqu'à 2,2 % mol n'avait pas d'effet significatif sur T<sub>g</sub> (Chapitre 3, Tableau 4). Les travaux recensés dans la littérature ont mis en évidence une diminution de T<sub>g</sub> pour des verres borosilicatés avec l'ajout de molybdène. Cette diminution de T<sub>g</sub> est reliée à l'augmentation de la taille des domaines dépolymérisés avec la teneur en MoO<sub>3</sub> [9]. En effet, les unités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s'intègrent dans ces zones dépolymérisées, ce qui fait que la teneur en alcalins et alcalino-terreux dans ces régions augmente également. Dans notre système, la teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux est élevée. On peut donc supposer que les zones dépolymérisées sont déjà de taille importante dans le verre initial. Ainsi, **l'ajout de MoO<sub>3</sub> ne change que très peu la structure du réseau silicaté** et donc T<sub>g</sub> ne varie pas de façon significative et ceci même si une partie du molybdène se sépare du verre (échantillon Mo<sub>3</sub>Tr partiellement cristallisé).

---

<sup>1</sup> Notons que les T<sub>g</sub> sont mesurées pour les échantillons trempés de la série Mox. Tous sont homogènes sauf Mo<sub>3</sub>Tr qui est partiellement cristallisé.



Tableau 1 : Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des échantillons de la série Mox.

Composition	I	Mo1	Mo2	Mo3
$T_g$ ( $\pm 6$ °C)	454	445	452	456

### 1.3. Etude microstructurale de la série Mox

#### 1.3.1. Echantillons trempés

Les échantillons obtenus après trempe sont présentés en Figure 1. Les échantillons  $I_{Tr}$ ,  $Mo1_{Tr}$  et  $Mo2_{Tr}$  sont transparents tandis que l'échantillon  $Mo3_{Tr}$  est translucide.

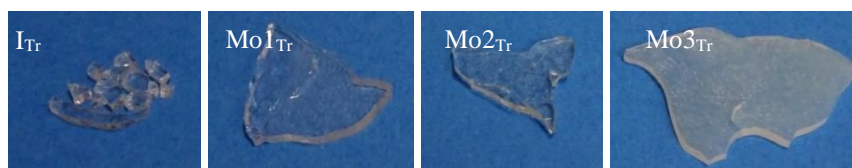
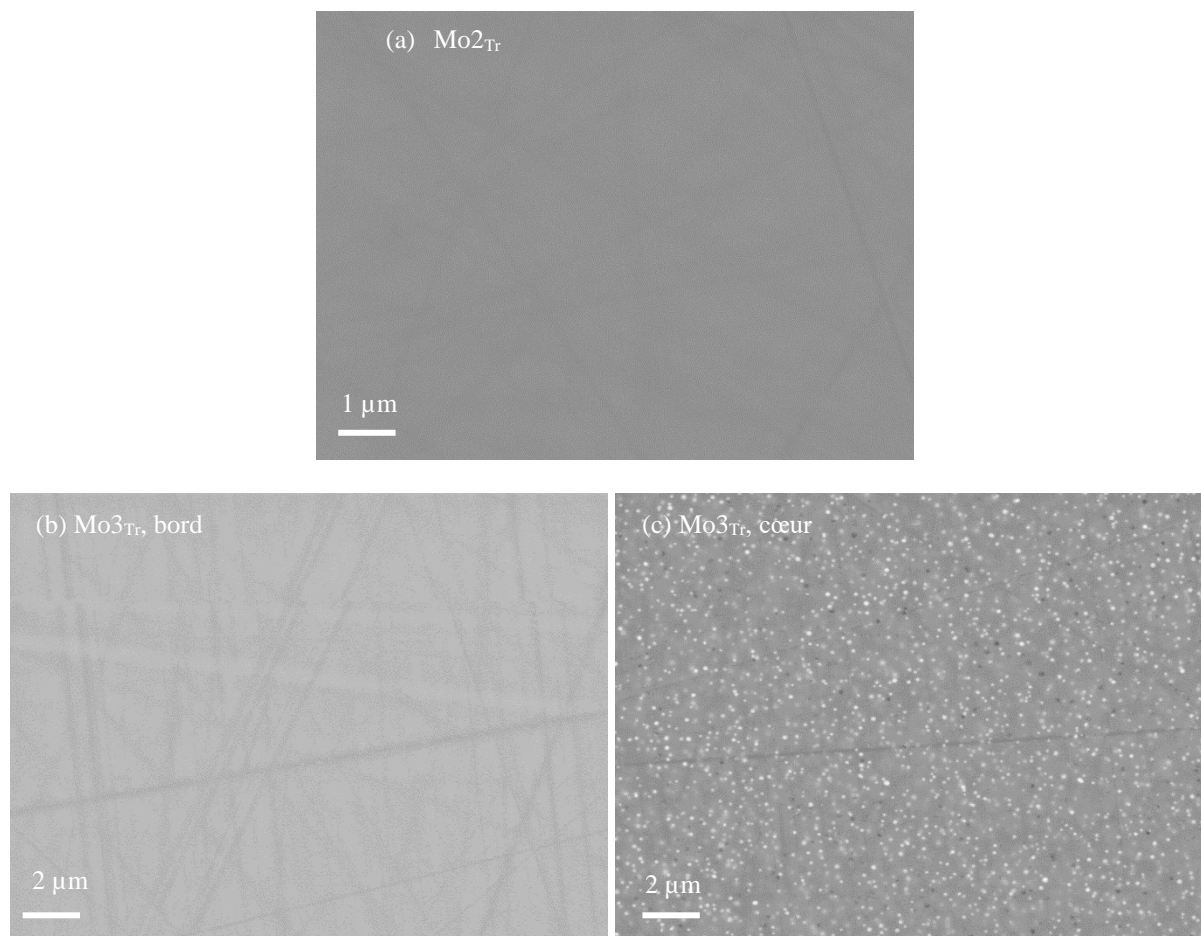


Figure 1 : Photos des échantillons trempés de la série Mox (x : %mol en  $MoO_3$ ).

##### 1.3.1.1. Résultats obtenus par MEB-EDX/MET et DRX

Dans un premier temps, nous détaillerons les analyses réalisées par MEB-EDX et MET (Figure 2). Contrairement au reste du manuscrit, nous choisissons dans ce chapitre de présenter d'abord les résultats de microscopie car pour ces échantillons, l'identification des phases observées en DRX est complexe et ne peut se faire qu'après caractérisation microscopique. **Les échantillons  $I_{Tr}$ ,  $Mo1_{Tr}$  et  $Mo2_{Tr}$  sont homogènes à l'échelle du MEB** (Figure 2 (a)). Pour l'échantillon  **$Mo3_{Tr}$ , les clichés MEB montrent bien la présence d'une phase séparée sphérique, qui cristallise majoritairement dans le volume de l'échantillon** (la Figure 2 (b) correspond au bord de l'échantillon  $Mo3_{Tr}$ , la Figure 2 (c) correspond au cœur de l'échantillon). Ceci laisse à penser que les phases séparées se sont formées très rapidement lors du refroidissement de la fonte et n'étaient pas présentes initialement dans celle-ci. Le faciès des phases séparées de l'échantillon  $Mo3_{Tr}$  se rapproche de celui observé dans le Chapitre 3 pour les compositions complexes riches en  $MoO_3$  renfermant des phases séparées de molybdates.



**Figure 2 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons écrasés (a) Mo<sub>2Tr</sub>, (b) Mo<sub>3Tr</sub> bord de l'échantillon, (c) Mo<sub>3Tr</sub> cœur de l'échantillon.**

Des analyses MET ont également été menées sur l'échantillon Mo<sub>3Tr</sub> afin de déterminer la nature des phases en présence (Figure 3). Le MET confirme la présence de phases séparées sphériques, de taille estimée à 50-80 nm<sup>2</sup>. A cause de limitations techniques (dérive due au faisceau d'électrons), l'analyse chimique n'a pas pu être faite précisément sur cet échantillon mais a été réalisée sur un échantillon mixte Mo-P du § 2 (avec 3 % mol de MoO<sub>3</sub> et 2 % mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contenant le même type de phases séparées sphériques, voir résultats en Annexe 13) et a mis en évidence que les phases séparées sont enrichies en molybdène. De plus, les analyses Raman qui seront présentées dans la suite (§ 1.4.1.2) confirment également l'apparition de phases molybdates pour l'échantillon Mo<sub>3Tr</sub>. Nous avons donc conclu que **les phases présentes dans cet échantillon sont des phases molybdates.**

---

<sup>2</sup> Les analyses MET ont été réalisées en mode STEM-HAADF pour lequel on récupère le signal électronique diffusé à grand angle et où le contraste correspond à un contraste chimique. Ainsi, les hétérogénéités claires observées ici contiennent des éléments avec un Z plus important (qui, dans notre cas, est le molybdène).

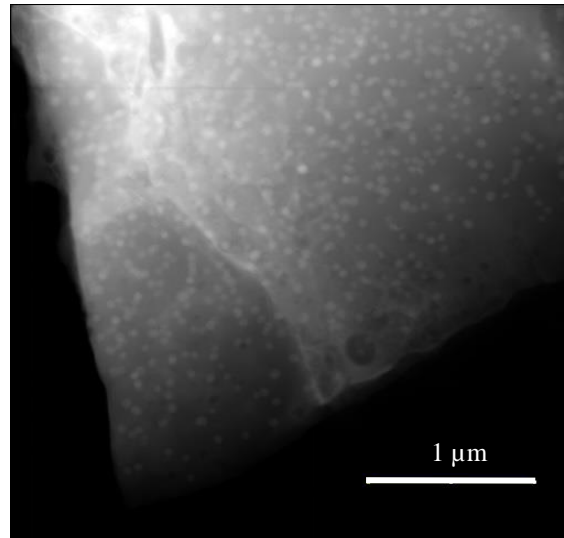


Figure 3 : Cliché MET de l'échantillon Mo<sub>3Tr</sub> réalisé en mode STEM-HAAF.

Les diagrammes DRX des échantillons trempés sont présentés en Figure 4. Les diagrammes DRX de Mo<sub>1Tr</sub> et Mo<sub>2Tr</sub> font apparaître des pics de très faible intensité qui n'ont pas pu être attribués. On peut se demander s'il ne s'agit pas d'impuretés sachant que les échantillons apparaissent homogènes au MEB (Figure 2 (a)). Pour l'échantillon Mo<sub>3Tr</sub>, le diagramme DRX met en évidence une cristallisation significative. Les données MET explicitées dans le paragraphe précédent semblent montrer qu'il s'agit de phases molybdates. La comparaison avec la base de données ICDD permet d'exclure la présence des phases molybdates habituellement observées dans les verres borosilicatés riches en MoO<sub>3</sub> [6,7], à savoir les phases  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (cubique, basse température) et CaMoO<sub>4</sub>. L'hypothèse est donc que la phase en présence soit une phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> haute température. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1 (voir § 3.3.4.1, Tableau 6), la phase  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, cubique et basse température, possède des polymorphes à haute température (deux formes orthorhombiques,  $\beta$  et  $\gamma$ , et une forme hexagonale  $\delta$ ). Pour essayer d'identifier la nature de cette phase, des analyses de diffraction électronique ont été réalisées mais elles n'ont pas permis d'identifier le type de phase en présence (très peu de signal obtenu en diffraction). Le diagramme DRX qui semble le plus se rapprocher des pics de DRX observés ici est celui de la phase orthorhombique  $\gamma$  (fiche ICDD 04-010-8840, Figure 4 (a)), même si au-dessus de 25 °, le diagramme obtenu pour Mo<sub>3Tr</sub> s'écarte de celui de  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. La phase  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> a été observée également dans la thèse de Nicoleau (conjointement à la phase  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) dans le cadre de l'étude de verres nucléaires à haut taux d'incorporation [8] et dans l'étude de Caurant et al., conjointement à la phase CaMoO<sub>4</sub> [10]. Sans pouvoir déterminer précisément la structure de la phase en présence, nous

en déduisons qu'il s'agit d'une phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température, métastable à température ambiante<sup>3</sup>.

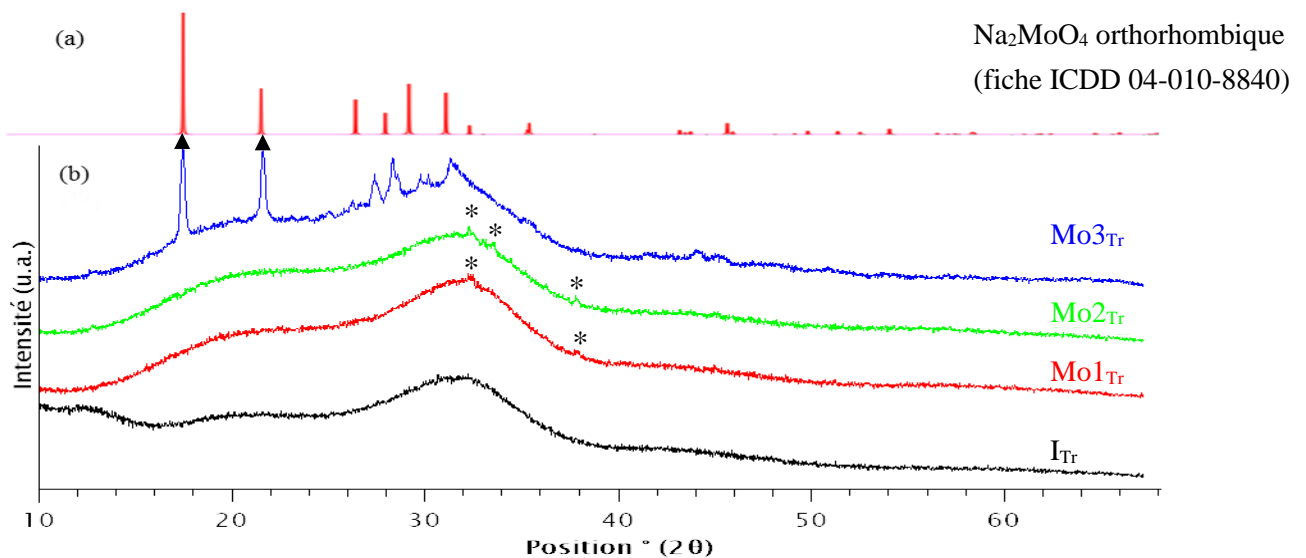


Figure 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons  $\text{Mo}_x\text{Tr}$  obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.  $\blacktriangle$  :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT (type orthorhombique 04-010-8840, enregistré à température ambiante), \* : pics non identifiés.

### 1.3.1.2. Bilan

Pour résumer, les échantillons  $\text{Mo}_1\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_2\text{Tr}$  ne présentent pas de cristallisation significative. **La cristallisation apparaît pour l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{Tr}$** , avec une phase molybdate haute température métastable que l'on peut rapprocher de la phase  $\gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ . Les phases présentes dans cet échantillon sont sphériques, ce qui suggère soit une séparation de phase liquide-liquide très rapide au cours de la trempe ( $T < 1100$  °C), soit une séparation de phase à petite échelle existant déjà dans la fonte à 1100 °C. La cristallisation uniquement observée au cœur de l'échantillon laisse à penser qu'il s'agirait plutôt d'une **séparation de phase liquide-liquide très rapide au cours de la trempe**, le bord de l'échantillon ayant refroidi plus vite que le cœur.

### 1.3.2. Echantillons refroidis lentement

Les échantillons obtenus après refroidissement lent sont présentés en Figure 5. Seul l'échantillon  $\text{I}_{\text{RL}}$  sans molybdène est transparent. L'échantillon  $\text{Mo}_1\text{RL}$  est translucide sur le haut alors que le bas paraît transparent. Les échantillons  $\text{Mo}_2\text{RL}$  et  $\text{Mo}_3\text{RL}$  sont totalement blancs et opaques.

<sup>3</sup> Dans la suite de ce manuscrit, les phases molybdates haute température observées seront toutes notées  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température ou HT, qu'elles se rapprochent de la structure orthorhombique (comme ici) ou hexagonale (comme nous le verrons dans la suite). En effet, il est difficile de connaître précisément la structure de ces phases haute température et cela n'impacte pas l'interprétation des résultats.

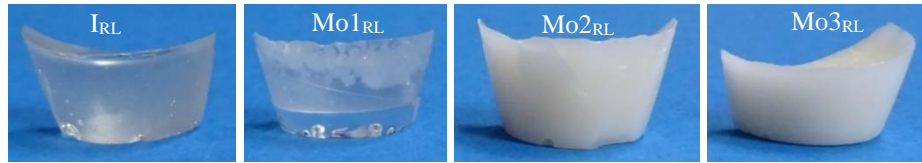
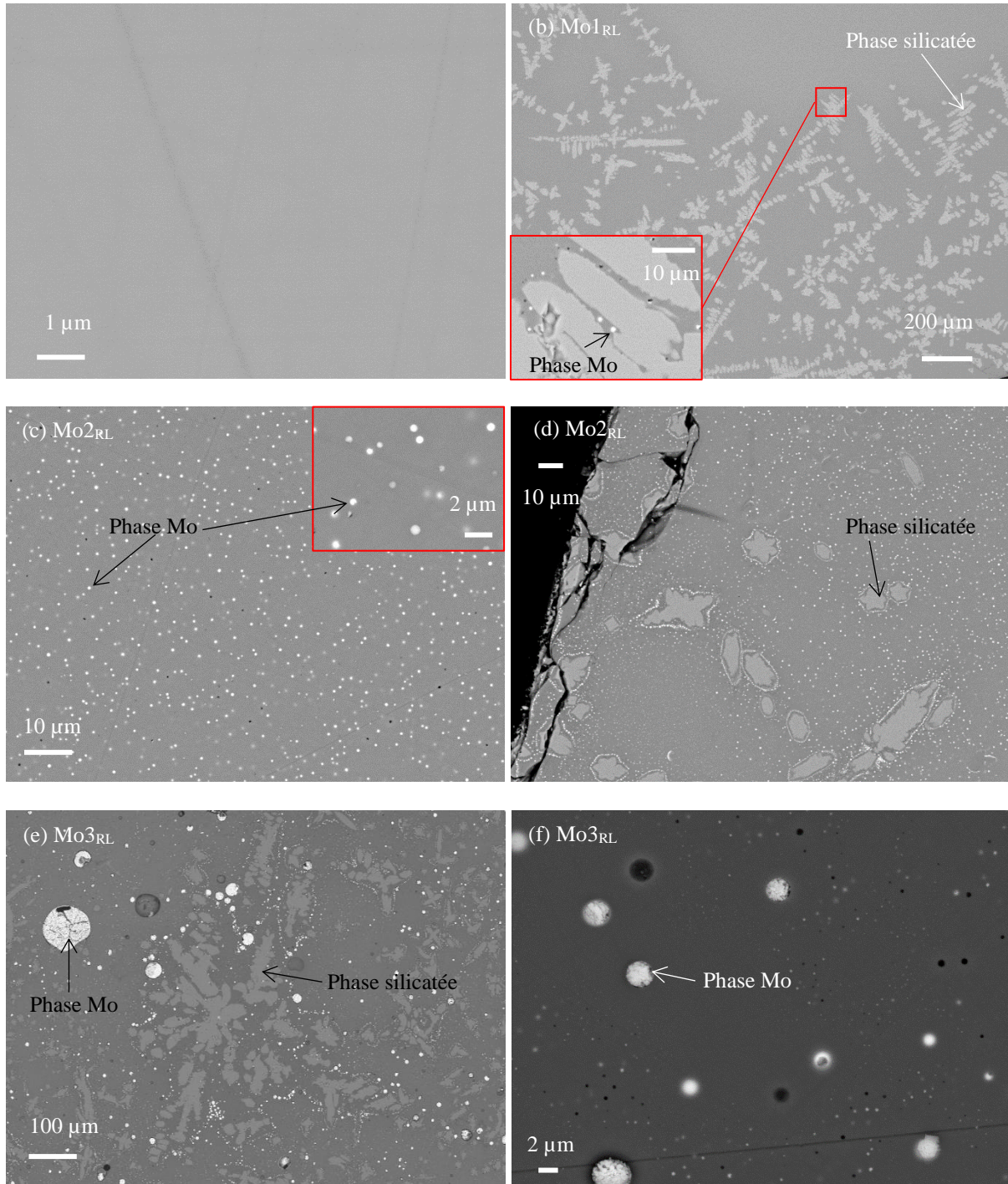


Figure 5 : Photos des échantillons refroidis lentement de la série Mox (x : %mol en MoO<sub>3</sub>).

### 1.3.2.1. Résultats obtenus par MEB-EDX et DRX

Les clichés MEB de ces échantillons sont présentés en Figure 6. Notons que, dans le présent paragraphe, la nature des hétérogénéités a été déterminée par MEB-EDX. Dans le cas de Mo1<sub>RL</sub>, alors qu'aucune hétérogénéité n'est observable sur la majeure partie de l'échantillon (Figure 6 (a)), **des phases silicatées de microstructure dendritique cristallisent au niveau de la surface en contact avec l'air** (Figure 6 (b)). Autour de ces phases silicatées, des nodules sphériques de phases molybdates sont visibles (phases présentant un contraste très clair dans l'encart de la Figure 6 (b)). La présence de ces nodules peut s'expliquer par le fait que la cristallisation des phases silicatées, ne renfermant pas de MoO<sub>3</sub>, « rejettent » du molybdène dans le liquide surfondu environnant. Il y a donc localement au cours du refroidissement une concentration plus importante en molybdène ce qui cause sa cristallisation sous forme de molybdates. Ceci avait été mis en évidence dans le cas de la cristallisation de phases apatite au néodyme dans les travaux de thèse de Chouard [1]. **Pour Mo2<sub>RL</sub>, la cristallisation de phases molybdates de taille nanométrique (autour de 500 nm) est généralisée dans l'ensemble de l'échantillon** (Figure 6 (c)). Des phases silicatées de même nature que pour Mo1<sub>RL</sub>, très localisées sur un bord de l'échantillon, sont également observables (Figure 6 (d)). Elles sont entourées de cristaux de molybdates que l'on peut expliquer, comme pour Mo1<sub>RL</sub>, par le rejet du molybdène dans le liquide surfondu lors de la formation des phases silicatées. **L'échantillon Mo3<sub>RL</sub> fait apparaître des phases molybdates dans tout son volume.** Cependant ici, contrairement à l'échantillon Mo2<sub>RL</sub>, la taille des phases séparées est très hétérogène, variant de quelques dizaines de nm à plus de 100  $\mu\text{m}$ , que l'on peut attribuer à un phénomène de mûrissement au cours du refroidissement du liquide. Des phases silicatées sont également présentes pour cet échantillon mais, contrairement aux échantillons précédents, celles-ci cristallisent dans le volume. Leur cristallisation est localisée. La nature de ces phases silicatées est discutée dans le paragraphe 1.3.2.2.



**Figure 6 :** Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons refroidis lentement à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (a)  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$  (bas de l'échantillon apparaissant transparent sur la Figure 5) (b)  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$  (haut de l'échantillon apparaissant translucide sur la Figure 5), (c)  $\text{Mo2}_{\text{RL}}$  (volume de l'échantillon), (d)  $\text{Mo2}_{\text{RL}}$  (bord de l'échantillon), (e) et (f)  $\text{Mo3}_{\text{RL}}$ , les ronds noirs correspondent à des phases molybdates qui se sont déchaussées lors du polissage.

Ces observations MEB vont permettre de mieux interpréter les données de DRX (Figure 7). Pour l'échantillon  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$ , il semble y avoir une contribution très faible de la phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ . Deux pics ne sont pas attribués et les autres pics sont attribués à la phase silicatée (voir § 1.3.2.2). Pour l'échantillon  $\text{Mo2}_{\text{RL}}$ , le pic le plus intense de la phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  est également visible, tout comme la phase hydratée  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui provient de l'hydratation à l'air de

la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . On note également la présence d'une troisième phase (★) dont les pics se rapprochent de ceux de la phase haute température  $\delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  hexagonale (et non plus de la phase orthorhombique comme précédemment). Les pics de cette phase sont cependant larges et mal définis, ce qui laisse à penser que cette phase est mal cristallisée ou de petite taille. Pour l'échantillon  $\text{Mo3}_{\text{RL}}$ , trois phases molybdates cristallisent : la phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température métastable (★). La phase silicatée similaire à celle du diagramme DRX de  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$  est également observée.

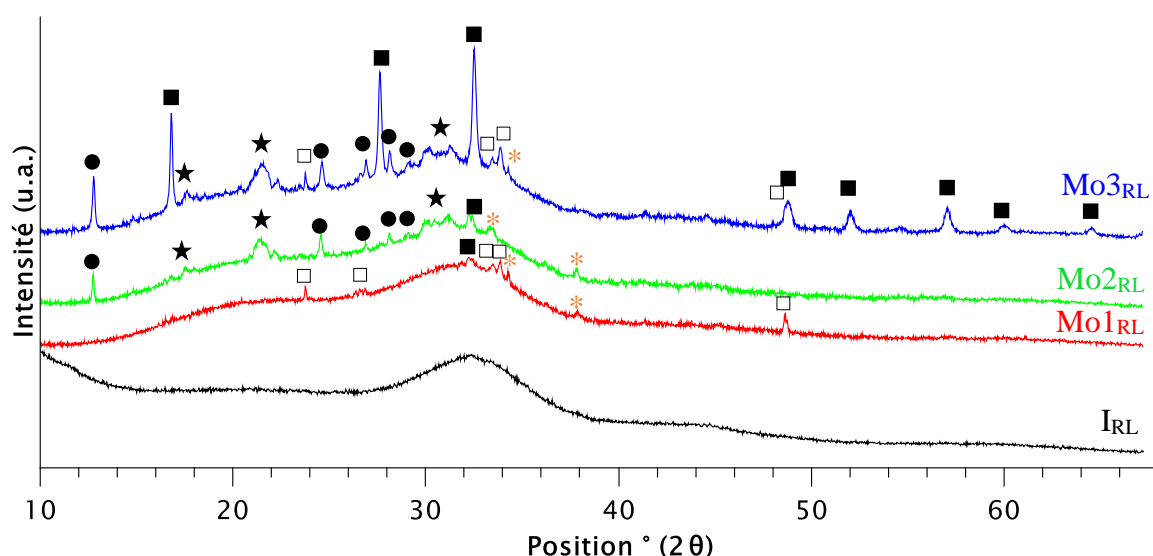


Figure 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons  $\text{Mo}_{x\text{RL}}$  refroidis lentement à  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . ■ :  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  (00-012-0773), ● :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (00-034-0076), ★ :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT (type hexagonal, 04-017-4237), □ : phase silicatée, \* pics non identifiés.

### 1.3.2.2. Discussion sur la nature de la phase silicatée

Les analyses EDX réalisées sur les phases silicatées  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$ ,  $\text{Mo2}_{\text{RL}}$  et  $\text{Mo3}_{\text{RL}}$  ont mis en évidence que celles-ci sont similaires dans les trois échantillons et qu'elles ont une stœchiométrie proche de  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$  (Tableau 2).

Tableau 2 : Composition des phases silicatées mesurées par MEB-EDX, exemple de l'échantillon  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$  (exprimée en %mass avec écart-type sur la mesure et %mol obtenu par calcul à partir de la valeur moyenne en masse).

Phases Si	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
%mass	26,7	23,5	49,7
Ecart type	0,1	0,1	0,3
%mol	25,7	25,0	49,3

Cette stœchiométrie correspond à la formule  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ . L'attribution des pics DRX ne peut pas se faire directement car cette phase n'est pas recensée dans la base de données ICDD.

Cependant, sa structure est la même que celle de  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (les deux phases sont identiques sauf que dans cette dernière, un atome de calcium et une lacune remplacent deux atomes de sodium) [11]. Ainsi, leurs diagrammes DRX sont très proches [11] et on peut attribuer les pics DRX (□, Figure 7) à la phase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ , comme c'est le cas dans les travaux de Lefevbre et al. [11] (le diffractogramme obtenu dans leur étude est présenté en Figure 8).

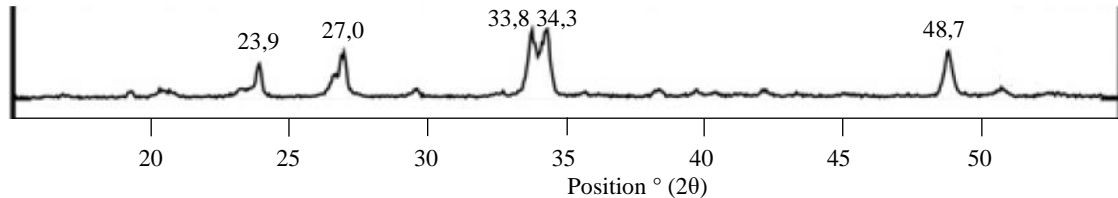


Figure 8 : Diffractogramme attribué à la phase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  dans les travaux de Lefevbre et al. [11].

### 1.3.2.3. Bilan microstructural des échantillons refroidis lentement

**Tous les échantillons refroidis lentement contenant  $\text{MoO}_3$  présentent des phases cristallisées**, seul  $\text{I}_{\text{RL}}$  (échantillon sans  $\text{MoO}_3$ ) est homogène. Pour  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$ , la cristallisation est majoritairement celle de la phase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ , localisée proche de la surface de l'échantillon. **La cristallisation des phases molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) devient significative à partir de 2 %mol de  $\text{MoO}_3$  ( $\text{Mo2}_{\text{RL}}$ ).**

Par ailleurs, la comparaison des analyses MEB et DRX pour les échantillons  $\text{Mo2}_{\text{RL}}$  et  $\text{Mo3}_{\text{RL}}$  met en évidence que **l'apparition significative de la phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  (cubique, basse température) dans l'échantillon  $\text{Mo3}_{\text{RL}}$  s'accompagne d'une augmentation significative de la taille de certaines phases molybdates séparées**. Ainsi, le type de phase observée pourrait être lié à la taille des domaines : les phases séparées de taille supérieure au micron seraient préférentiellement le siège de la cristallisation de la phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , tandis que les hétérogénéités de taille nanométrique contiendraient les phases molybdates haute température, résultat d'une cristallisation à très petite échelle de phases métastables, contraintes par la matrice. Ceci est corroboré par le fait que, dans tout ce travail de thèse, la présence de phases molybdates haute température (observée en DRX) va de pair avec la présence de phases molybdates nanométriques (observées au MEB) (cf Chapitres 3, § 3.1.1.2 et Chapitre 5, § 2).

Enfin, **l'introduction de  $\text{MoO}_3$  dans le verre homogène  $\text{I}_{\text{RL}}$  provoque la cristallisation de phases silicatées, comme on peut le voir pour l'échantillon  $\text{Mo1}_{\text{RL}}$  et qui se poursuit pour les échantillons suivants**. L'observation de ces cristallisations uniquement dans les échantillons contenant  $\text{MoO}_3$  (i.e. pas pour  $\text{I}_{\text{RL}}$  ou pour la série Px) semble montrer qu'elles sont liées au molybdène mais leur origine demeure non expliquée. Il est intéressant de noter que dans la littérature, ce phénomène a été observé dans le cas des bio-verres (présence de



P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), alors que ce n'est pas le cas dans ce manuscrit lors de l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [11–13] (cf Chapitre 4).

## **1.4. Etude structurale de la série Mox**

### **1.4.1. Etude structurale des échantillons trempés de la série Mox**

#### **1.4.1.1. Etude structurale du verre de base I trempé**

Ce verre de base est commun aux deux séries, Px et Mox. Son étude a déjà été réalisée dans le Chapitre 4 (voir Chapitre 4 § 5.1.1).

#### **1.4.1.2. Incorporation de MoO<sub>3</sub> dans la structure**

L'étude de l'incorporation de MoO<sub>3</sub> dans la structure a été menée par analyse Raman (Figure 9). L'introduction de MoO<sub>3</sub> dans le verre de base I<sub>Tr</sub> (échantillons Mo1<sub>Tr</sub> et Mo2<sub>Tr</sub>) cause l'apparition de trois nouvelles bandes larges à 327, 855 et 900 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 855 et 900 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes de vibrations d'élongation des tétraèdres MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la matrice vitreuse [1,6]. La bande à 327 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux modes de vibration de déformation de ces mêmes tétraèdres MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [14]. La largeur de ces bandes est due à l'environnement local variable des unités MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans le verre. Pour l'échantillon Mo3<sub>Tr</sub>, le spectre est modifié. Des pics sont visibles dans l'épaule entre 800 et 860 cm<sup>-1</sup>. Le pic à 900 cm<sup>-1</sup> est élargi et sa forme montre la présence de plusieurs pics. Enfin un pic à 312 cm<sup>-1</sup> apparaît. On peut relier ces modifications à l'apparition de phases Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> cristallines (§ 1.3.1.1) [15] qui s'ajoutent à la contribution des tétraèdres MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la matrice vitreuse.

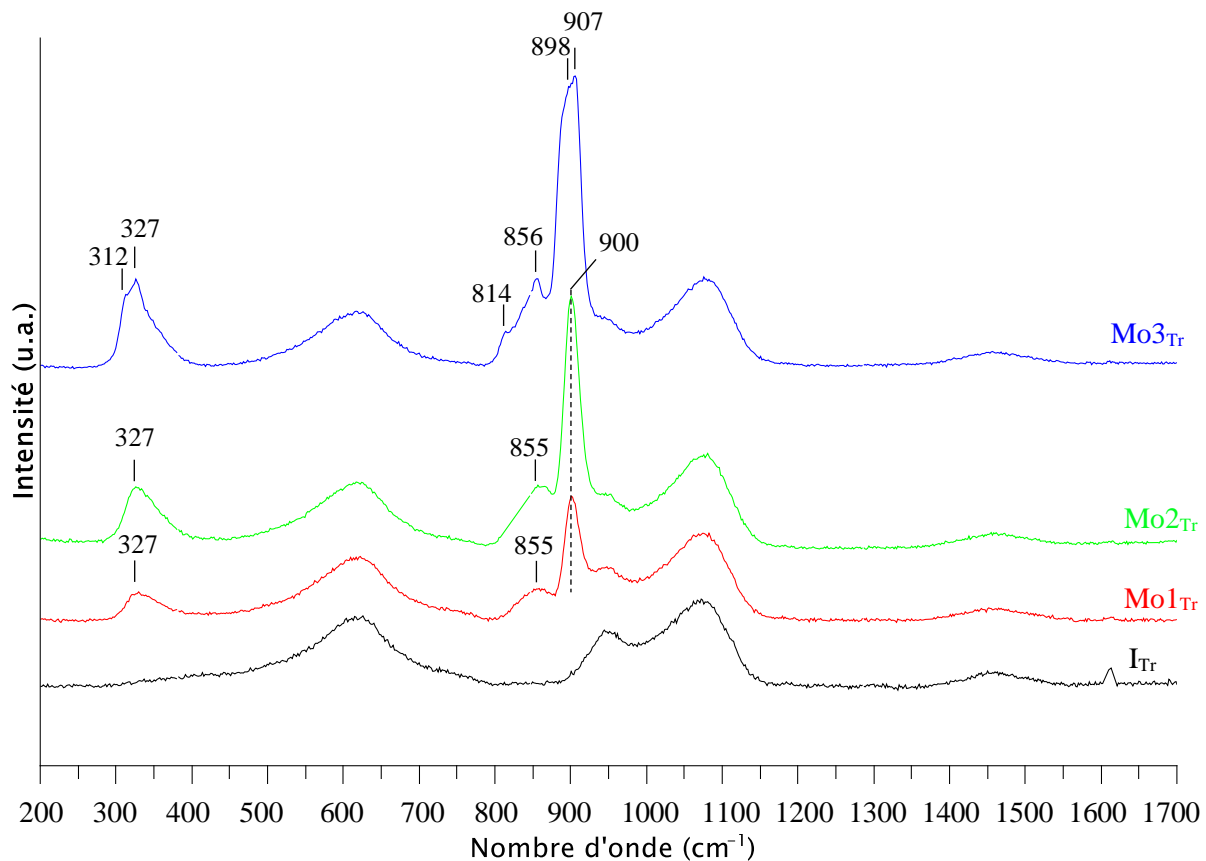


Figure 9 : Spectres Raman des échantillons trempés de la série  $\text{Mo}_x$  obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.4.1.3. Influence de $\text{MoO}_3$ sur la structure de la matrice vitreuse et sur la distribution des ions alcalins

#### *Détermination de l'impact de $\text{MoO}_3$ sur le réseau vitreux*

Les spectres Raman des échantillons trempés de la série  $\text{Mo}_x$  montrent que  $\text{MoO}_3$  n'a pas d'influence significative sur la structure du réseau vitreux. En effet, les bandes caractéristiques de l'échantillon  $\text{I}_{\text{Tr}}$  sans molybdène ( $620, 952, 1073, 1460\text{ cm}^{-1}$ ) ne sont pas significativement modifiées avec l'ajout de  $\text{MoO}_3$  (Figure 9). Ceci est confirmé par le fait que  $T_g$  n'est que très peu modifiée avec les ajouts de  $\text{MoO}_3$  (§ 1.2).

#### *Impact de $\text{MoO}_3$ sur l'environnement du bore*

La RMN MAS de  $^{11}\text{B}$  montre que l'ajout de  $\text{MoO}_3$  cause l'augmentation de la proportion d'unités  $\text{BO}_4$  au détriment du nombre d'unités  $\text{BO}_3$  (Figure 10 (b)). L'évolution est comparable à celle observée lors des premiers ajouts de  $\text{P}_2\text{O}_5$  au verre I dans le cas de la série Px et peut s'expliquer de la même façon à partir du modèle de Bray (voir Chapitre 4, § 5.1.3.2). Il convient de noter que la variation de la proportion de  $\text{BO}_4$  est beaucoup plus faible pour cette série (+ 3 % entre  $\text{I}_{\text{Tr}}$  et  $\text{Mo}_3\text{Tr}$ ) que pour la série Px (+ 28 % entre  $\text{I}_{\text{Tr}}$  et  $\text{P}_6\text{Tr}$ ). Cela s'explique par le fait que la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  mobilisée est très différente entre les deux séries : 3 % mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  sont

nécessaires à la compensation de 3 %mol de MoO<sub>3</sub> tandis que 18 %mol de Na<sub>2</sub>O sont nécessaires à la compensation de 6 %mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Contrairement au cas de la série Px, les déplacements chimiques des unités BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub> ne sont pas modifiés avec l'ajout de MoO<sub>3</sub> (Figure 10 (a)), ce qui peut s'expliquer comme précédemment par le fait que la variation de la teneur en MoO<sub>3</sub> le long de la série Mox est plus faible que la variation de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour la série Px.

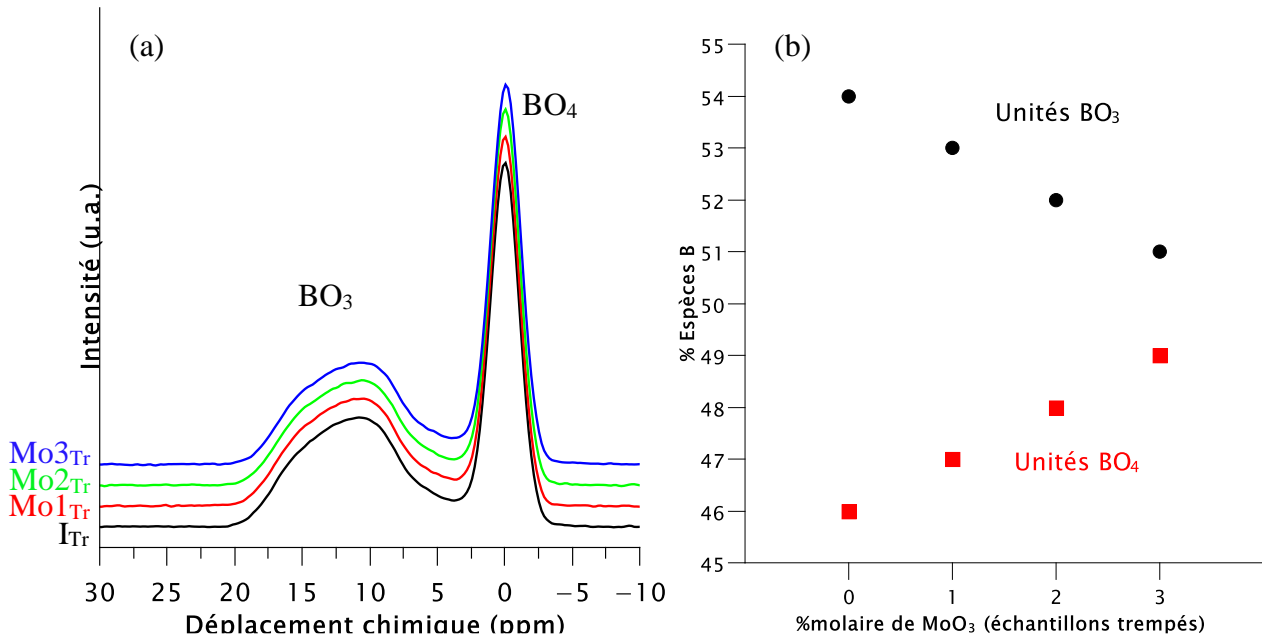


Figure 10 : (a) Spectres RMN <sup>11</sup>B des échantillons trempés de la série Mox obtenus après trempé du liquide en fusion à 1100 °C, (b) proportion d'unités BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub> correspondantes (l'erreur sur la mesure est estimée à ± 1 %).

#### Impact de MoO<sub>3</sub> sur l'environnement de l'aluminium

L'environnement de l'aluminium pour les échantillons trempés de la série Mox a été étudié par RMN MAS <sup>27</sup>Al. Les spectres des échantillons trempés sont présentés en Annexe 12. Le signal n'évolue pas de façon significative avec l'ajout de MoO<sub>3</sub>. Ainsi, **pour les teneurs en oxyde de molybdène envisagées ici, l'aluminium reste en coordinence 4 et le déplacement chimique des AlO<sub>4</sub> ainsi que le couplage quadrupolaire ne sont pas influencés par l'ajout de MoO<sub>3</sub> (pas de déformation locale).**

#### Impact de MoO<sub>3</sub> sur l'environnement du sodium

L'environnement du sodium pour les échantillons trempés de la série Mox a été étudié par RMN MAS <sup>23</sup>Na. Les spectres sont présentés en Annexe 12. Il ne semble pas y avoir d'évolution de l'environnement moyen des ions Na<sup>+</sup>, même pour l'échantillon Mo3<sub>Tr</sub> renfermant des cristaux de molybdates. Notons que si tout MoO<sub>3</sub> cristallise sous forme de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> dans Mo3<sub>Tr</sub>,

3 % mol de Na<sub>2</sub>O passent dans la phase séparée. Sachant que dans cet échantillon, il y a plus de 32 % mol de Na<sub>2</sub>O, on comprend que cela n'affecte pas le signal RMN MAS <sup>23</sup>Na.

## 1.4.2. Etude structurale des échantillons refroidis lentement de la série Mox

### 1.4.2.1. Etude structurale du verre de base I refroidi lentement

Ce verre de base est commun aux deux séries, Px et Mox. Son étude a déjà été réalisée dans le Chapitre 4 (voir Chapitre 4, § 5.2.1).

### 1.4.2.2. Incorporation de MoO<sub>3</sub> dans la structure

L'incorporation de MoO<sub>3</sub> dans la structure a été analysée par Raman (Figure 11 (a)). Lors de ces analyses Raman, les spectres de Mo1<sub>RL</sub> et Mo3<sub>RL</sub> ont été collectés en dehors des phases cristallisées visibles au microscope Raman, afin d'étudier l'incorporation de MoO<sub>3</sub> au sein de la matrice vitreuse. Comme nous l'avons vu précédemment avec les analyses MEB (Figure 6), les échantillons Mo2<sub>RL</sub> et Mo3<sub>RL</sub> possèdent des phases molybdates de taille inférieure à 500 nm réparties sur tout l'échantillon. Du fait de leur taille et de leur nombre, ces phases ont été englobées lors de l'analyse Raman de Mo2<sub>RL</sub> et Mo3<sub>RL</sub>. La Figure 11 (b) présente également le spectre de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (collecté sur une phase séparée de plus de 50 µm) pour comparaison. Cette phase correspond à la phase cubique [6,15]. Dans le cas de l'échantillon Mo1<sub>RL</sub> (analyse dans le bulk, qui est homogène à l'échelle du MEB) comme pour les échantillons Mo1<sub>Tr</sub> et Mo2<sub>Tr</sub>, les bandes à 855 et 900 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes de vibrations d'élongation des tétraèdre MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la matrice vitreuse [1,6]. La bande à 327 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux modes de vibration de déformation de ces mêmes tétraèdres MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [14]. Dans le cas de Mo2<sub>RL</sub> et Mo3<sub>RL</sub> (où les phases séparées nanométriques sont analysées en plus du verre), un épaulement apparaît sur la gauche du pic à 900 cm<sup>-1</sup>, et des pics se dessinent dans la bande à 800-860 cm<sup>-1</sup>, ce qui indique pour **Mo2<sub>RL</sub> et Mo3<sub>RL</sub>, la présence d'une phase cristalline de molybdates**. La comparaison avec la littérature [6,15] et avec les phases séparées Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> de taille significative de l'échantillon Mo3<sub>RL</sub> (Figure 11 (b)) semble écarter l'hypothèse de la cristallisation de α-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Ces observations Raman sont cohérentes avec l'hypothèse selon laquelle **la phase cristalline qui compose les hétérogénéités molybdates nanométriques serait une forme allotropique haute température de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> qui serait stabilisée par la matrice vitreuse environnante**.

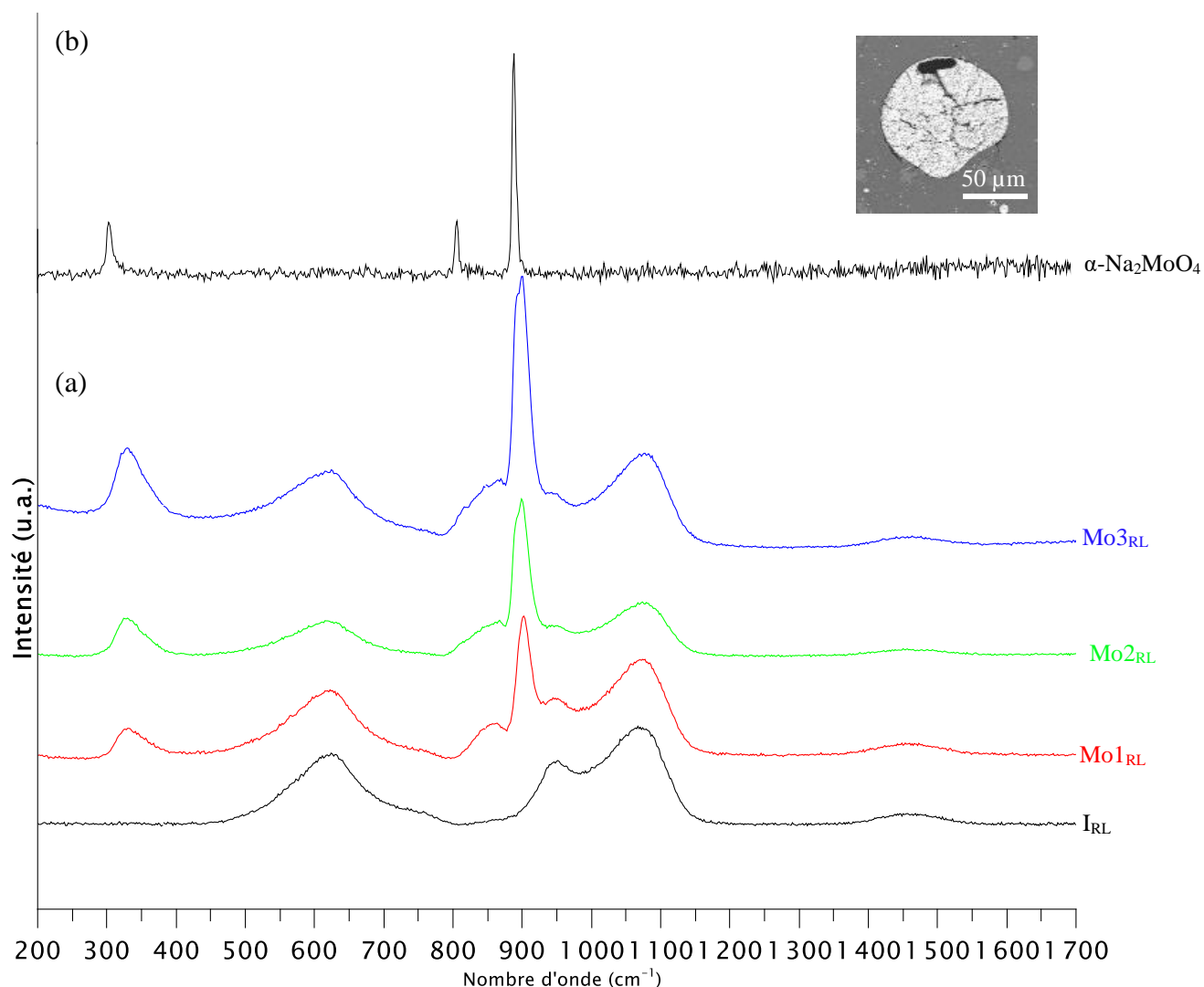


Figure 11 : (a) Spectres Raman des matrices vitreuses des échantillons I<sub>RL</sub>, Mo1<sub>RL</sub>, Mo2<sub>RL</sub> Mo3<sub>RL</sub> refroidis lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C, (b) spectre Raman de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> séparée (encart).

### 1.4.2.3. Impact de MoO<sub>3</sub> sur la structure du réseau vitreux

Les résultats RMN <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al et <sup>23</sup>Na des échantillons refroidis lentement de la série Mo<sub>x</sub> sont très proches de ceux des échantillons trempés. Ceux-ci ne seront donc pas détaillés ici, ils sont présentés en Annexe 12. Le seul effet de l'incorporation de MoO<sub>3</sub> observé à partir de ces analyses est la faible augmentation de la quantité de BO<sub>4</sub> dans le verre. Ainsi, alors que l'on observe des cristaux silicatés localisés dans les échantillons de la série Mo<sub>x</sub> (en surface pour Mo1<sub>RL</sub> et Mo2<sub>RL</sub> et dans le volume pour Mo3<sub>RL</sub>), de manière globale le réseau est peu affecté par l'incorporation de MoO<sub>3</sub>.

### 1.4.2.4. Bilan de l'étude structurale

Cette étude structurale a mis en évidence que, pour le système considéré, **les ajouts de MoO<sub>3</sub> ne modifient que très peu la structure du verre englobant les cristaux.** Cela peut s'expliquer

par le fait que le verre de base I est riche en oxyde alcalins et alcalino-terreux. Le molybdène s'incorpore au sein des zones déjà dépolymérisées existantes dans le verre et n'influence que très peu la répartition des oxydes alcalins et alcalino-terreux et la structure du réseau. **Mo s'incorpore dans le verre sous forme d'entités molybdates qui, au-dessus de leur limite de solubilité, conduisent à la cristallisation de molybdates de sodium uniquement.** Dans sa thèse, Magali Magnin a étudié l'effet du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  sur la nature sodique ou calcique des molybdates qui cristallisent dans le système  $64,76 \text{ SiO}_2 - 10,48 \text{ B}_2\text{O}_3 - (22,10 - x) \text{ Na}_2\text{O} - x \text{ CaO} - 2,50 \text{ MoO}_3 - 0,15 \text{ Nd}_2\text{O}_3$ , % mol avec  $x = 0 ; 2,21 ; 4,42 ; 8,43 ; 11,06$  % mol. La phase  $\text{CaMoO}_4$  apparaît dès les premiers ajouts de  $\text{CaO}$ , ce qui correspond à un ratio  $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}]) = 0,1$ . Dans notre étude, pour le verre de base I, le ratio  $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$  vaut 0,16 et pourtant la phase  $\text{CaMoO}_4$  n'est pas observée. La teneur plus élevée en  $\text{Na}_2\text{O}$  et celle plus faible de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans notre système peut expliquer cette différence.

### 1.4.3. Bilan de l'étude sur l'incorporation du molybdène

Les différentes phases formées dans cette étude sont regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Récapitulatif des différentes phases cristallines formées lors de l'étude de la série Mox. La phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été observée pour les échantillons  $\text{Mo}_{2\text{RL}}$  et  $\text{Mo}_{3\text{RL}}$  mais cette phase ne s'est pas formée lors de la synthèse des échantillons, elle provient de leur hydratation à l'air et n'est donc pas mentionnée dans ce tableau.

Echantillon	Phases cristallines observées	Type de séparation de phase et/ou cristallisation
$\text{I}_{\text{Tr}}$	-	-
$\text{Mo}_{1\text{Tr}}$	-	-
$\text{Mo}_{2\text{Tr}}$	-	-
$\text{Mo}_{3\text{Tr}}$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ HT	démixtion du liquide (nucléation-croissance) + cristallisation
$\text{I}_{\text{RL}}$	-	-
$\text{Mo}_{1\text{RL}}$	$\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$	croissance dendritique
$\text{Mo}_{2\text{RL}}$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ HT $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$	démixtion du liquide + cristallisation
	$\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$	croissance dendritique
$\text{Mo}_{3\text{RL}}$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ HT	démixtion du liquide
	$\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$	+ cristallisation
	$\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$	croissance dendritique

**Pour les échantillons trempés, la cristallisation des phases molybdates apparaît à partir de 3 %mol de  $\text{MoO}_3$ .** Les échantillons  $\text{Mo}_{1\text{Tr}}$  et  $\text{Mo}_{2\text{Tr}}$  sont homogènes. Concernant les

échantillons refroidis lentement, tous ceux contenant  $\text{MoO}_3$  sont cristallisés. Pour 1 %mol  $\text{MoO}_3$ , la cristallisation majoritaire est celle de la phase silicatée  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ . **La cristallisation des phases molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) devient significative pour 2 et 3 %mol de  $\text{MoO}_3$ .**

L'analyse structurale a montré que  $\text{MoO}_3$  n'avait, de manière globale, que très peu d'influence sur la matrice vitreuse. Il conduit toutefois à des cristallisations localisées de phases silicatées.

## 2. Effet de l'incorporation simultanée de P et Mo

### 2.1. Objectifs de l'étude

Depuis le début de ce manuscrit, nous insistons sur le fait que la variabilité de la composition du déchet industriel est sa caractéristique majeure. Ainsi, plusieurs espèces présentes dans le déchet peuvent coexister en quantité significative. Dans le Chapitre 3, nous avons mis en évidence que, parmi les éléments du déchet, P et Mo sont les éléments les plus susceptibles de provoquer des séparations de phases ou des cristallisations. L'incorporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a été étudiée dans le Chapitre 4 et celle de  $\text{MoO}_3$  dans la première partie du présent chapitre. Dans cette dernière partie, nous étudierons l'incorporation conjointe du phosphore et du molybdène pour cette même composition simplifiée afin de déterminer les synergies pouvant exister entre les oxydes  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$  sur leurs solubilités respectives. En effet, les études de Kroeker et al. et Prakash et al. semblent montrer une augmentation de la limite de solubilité de  $\text{MoO}_3$  en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  [4,5].

Pour cela, deux séries d'échantillons ont été réalisées à partir de la composition du verre de base I, 50,6  $\text{SiO}_2$  – 8,2  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 33,4  $\text{Na}_2\text{O}$  – 6,1  $\text{CaO}$  – 1,7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (%mol). La première série, notée Mo3Px, présente un taux fixe de 3 %mol de  $\text{MoO}_3$  et des quantités variables de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0, 2, 4, 6, 8, 10 %mol). La deuxième série, notée P6Mox a une teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  fixée à 6 %mol et des quantités de  $\text{MoO}_3$  qui valent successivement 0, 1, 2, 3 %mol. Les premières compositions de chaque série correspondent donc aux échantillons Mo3 et P6 des séries Mox et Px respectivement. Ces deux compositions ont été choisies car l'étude des série Px (Chapitre 4) et Mox (Chapitre 5, § 1) a montré qu'elles correspondaient à des compositions pivots. En effet, pour chacune de ces compositions des séries Mox et Px, la cristallisation commence et est facilement observable par MEB-EDX et/ou DRX. Ainsi, l'effet de l'oxyde ajouté en quantité croissante pourra être plus aisément mis en évidence.

Dans cette partie, nous étudierons d'abord la série Mo3Px puis P6Mox. Les analyses seront essentiellement microstructurales, avec l'interprétation des caractérisations DRX (nature des phases cristallines) et MEB/EDX (distribution et nature des phases séparées).

## 2.2. Etude de la série d'échantillons à 3 %mol de MoO<sub>3</sub> et à teneur variable en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – série Mo3Px

### 2.2.1. Limite de démixtion macroscopique

A la différence des autres compositions de la série, la composition Mo3P10 fait apparaître deux phases macroscopiques à la coulée.



Figure 12 : Photographie des deux phases obtenues à la coulée de la composition Mo3P10.

Les analyses DRX des deux phases sont présentées en Figure 13. La phase A comprend une partie vitreuse (dôme amorphe visible sur la Figure 13) et les phases cristallisées  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (qui résulte de l'hydratation de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), NaCaPO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, SiO<sub>2</sub> tridymite, quartz et cristobalite. La deuxième phase, notée B, est très fortement cristallisée (absence de dôme amorphe sous-jacent) et contient les phases  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, NaCaPO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. On observe donc un phénomène de démixtion dans la fonte à 1100 °C. L'une des phases (phase A) est enrichie en silice, tandis que la phase B est enrichie en phosphore et molybdène. Cette démixtion n'a pas été observée pour Mo3P8, elle a donc lieu entre 8 et 10 % mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



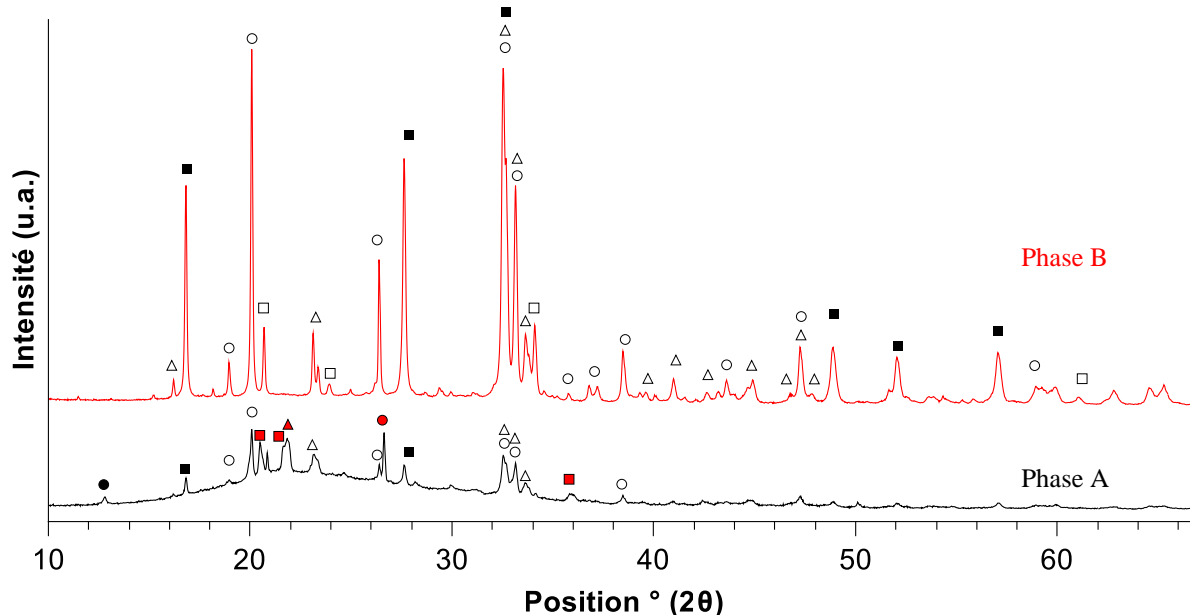


Figure 13 : Diagramme de diffraction des rayons X des deux phases de l'échantillon Mo3P10 obtenues à la coulée. □ : Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ○ : Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, △ : NaCaPO<sub>4</sub>, ■ : α-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, ● : Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O, ■ : SiO<sub>2</sub> tridymite, ● : SiO<sub>2</sub> quartz, ▲ : SiO<sub>2</sub> (cristobalite).

## 2.2.2. Evolution de la température de transition vitreuse

Pour les échantillons de la série Mo3Px, la température de transition vitreuse a été déterminée par ATD pour les échantillons trempés de Mo3 à Mo3P6 (thermogrammes en Annexe 4). Mo3P8 n'a pas été analysé car l'échantillon présente une très forte cristallisation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. La température de transition vitreuse reste stable entre Mo3 et Mo3P2 et augmente pour Mo3P4 et Mo3P6. Cela met en évidence la polymérisation du réseau vitreux causée par l'addition de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, comme observé dans le Chapitre 4 pour la série Px en l'absence de molybdène (Chapitre 4, § 2).

Tableau 4 : Température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des échantillons de la série Mo3Px.

Composition	Mo3	Mo3P2	Mo3P4	Mo3P6
T <sub>g</sub> (± 6 °C)	456	455	469	499

## 2.2.3. Etude microstructurale de la série Mo3Px

### 2.2.3.1. Description microstructurale

#### *Echantillons trempés*

Les échantillons obtenus sont présentés en Figure 14. Aucun d'entre eux n'apparaît transparent à l'échelle macroscopique. Mo3<sub>Tr</sub>, Mo3P2<sub>Tr</sub>, Mo3P4<sub>Tr</sub> et Mo3P6<sub>Tr</sub> sont translucides (couleur blanche) tandis que Mo3P8<sub>Tr</sub> est opaque (couleur blanche). Il convient de noter que les

échantillons  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{T}_r$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{T}_r$  semblent plus transparents que  $\text{Mo}_3\text{T}_r$ , ce qui peut être relié à une diminution de la quantité d'hétérogénéités ou à une diminution de leur taille.



Figure 14 : Photos des échantillons trempés de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$  ( $x$  : %mol en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Les diagrammes DRX des échantillons de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$  trempés sont présentés en Figure 15. Aucun échantillon de la série n'est totalement amorphe, tous font apparaître des phases cristallisées. **La cristallisation des phosphates intervient à partir de 2 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  avec la cristallisation de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ . On observe également la cristallisation de  $\text{NaCaPO}_4$  (à partir de 6 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et celle de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pour  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{T}_r$ ).** La détermination des phases molybdates est plus complexe et s'appuie à la fois sur les résultats DRX et MET. Les résultats MET seront détaillés dans le paragraphe suivant et montrent que les échantillons  $\text{Mo}_3\text{T}_r$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{T}_r$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{T}_r$  contiennent des phases séparées enrichies en molybdène. Nous partirons de ce résultat pour attribuer les pics DRX dans le présent paragraphe. **Pour l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{T}_r$ , les pics observés en diffraction ont donc été attribués à une phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température métastable**, dont la structure se rapproche de celle de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  orthorhombique (voir § 1.3.1.1). Pour  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{T}_r$ , la phase molybdate qui cristallise (★) est également attribuable à une phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température métastable mais dont la structure se rapprocherait de celle de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  hexagonale (comme vu précédemment, cf Figure 7). **Cette phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température est observée pour tous les échantillons contenant du phosphore (de  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{T}_r$  à  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{T}_r$ )** et les pics correspondant sont larges et peu intenses, ce qui reflète un faible taux de cristaux, et des cristallites mal cristallisés ou de petite taille. **La phase  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  cristallise pour l'échantillon le plus riche en phosphore ( $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{T}_r$ )** et s'accompagne de la cristallisation d'un faible taux de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui résulte de l'hydratation de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Enfin, le dôme amorphe qui rend compte de la partie vitreuse de l'échantillon devient de moins en moins visible avec l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ce qui traduit une augmentation de la cristallisation au sein des échantillons.

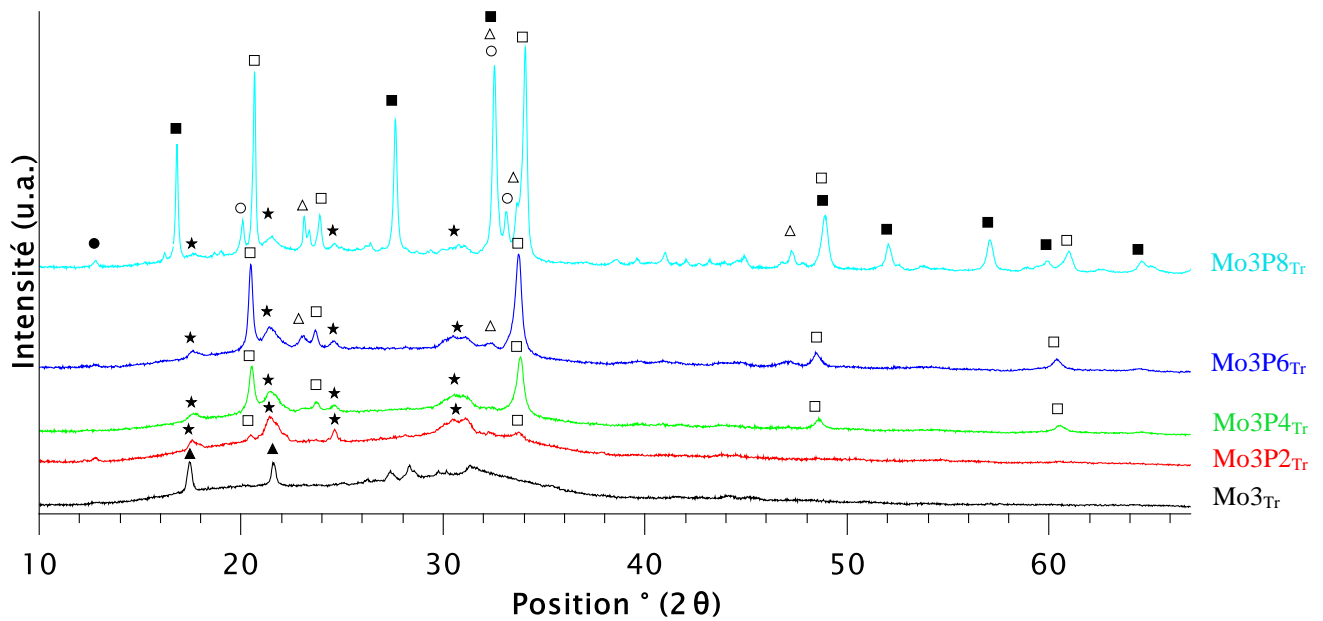


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons  $\text{Mo}_3\text{P}_x\text{Tr}$  obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\square$  :  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (00-031-1318),  $\circ$  :  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (04-018-4331),  $\triangle$  :  $\text{NaCaPO}_4$  (04-0016-6900),  $\blacksquare$  :  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  (00-012-0773),  $\bullet$  :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (00-034-0076),  $\star$  :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT (type hexagonal, 04-017-4237),  $\blacktriangle$  :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT (type orthorhombique, 04-010-8840).

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent, les échantillons  $\text{Mo}_3\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  ont été analysés par MET (les hétérogénéités de  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  n'étant pas visibles au MEB), tandis que  $\text{Mo}_3\text{P}_6\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{Tr}$  ont été analysés par MEB (Figure 16). Les trois échantillons observés au MET,  $\text{Mo}_3\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$ , font apparaître des hétérogénéités de contraste clair en mode STEM-HAADF, donc riches en élément lourd (Figure 16 (a), (b), (c)). L'analyse MET-EDX réalisée sur l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  permet de mettre en évidence que ces hétérogénéités sont enrichies en molybdène (voir Annexe 13). Alors que ces hétérogénéités ont la forme de sphères pleines dans le cas de  $\text{Mo}_3\text{Tr}$  (Figure 16 (a), encart), elles ne semblent pas pleines dans le cas de  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  (apparition de zones à contraste plus sombre, Figure 16 (b), encart et Figure 16 (c)). Ce dernier phénomène pourrait être dû à une retassure au sein des particules lors du refroidissement du liquide depuis l'état fondu à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ou bien à la coexistence d'un second type de phase (renfermant des éléments plus légers) à l'intérieur de la phase séparée sphérique. L'analyse MEB de  $\text{Mo}_3\text{P}_6\text{Tr}$  montre des hétérogénéités de taille nanométrique et de couleur claire sur tout l'échantillon (Figure 16 (d)). Pour ce qui est de  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{Tr}$ , la microstructure est plus complexe (Figure 16 (e)). Dans le volume de l'échantillon, sur un fond d'aspect granuleux avec deux niveaux de gris, des phases de contraste blanc sont visibles. La taille nanométrique de ces hétérogénéités ne permet cependant pas d'analyser leur composition chimique par MEB/EDX. Le bord de l'échantillon est quant à lui plus homogène, cette partie ayant refroidi la plus rapidement (Figure 16 (e), encart).

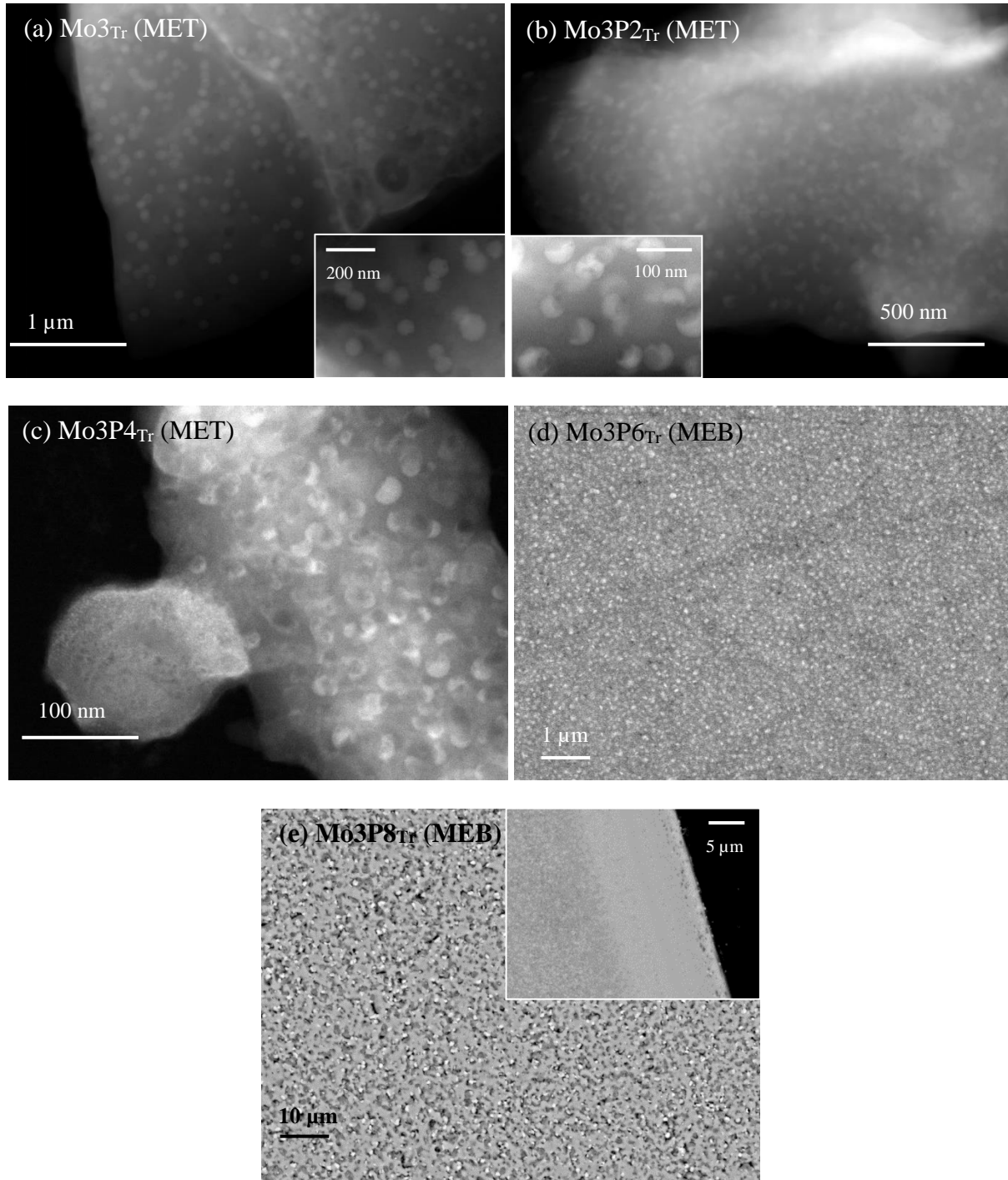


Figure 16 : Clichés MET des échantillons trempés (a)  $\text{Mo}_3\text{Tr}$ , (b)  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$ , (c)  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  et clichés MEB des échantillons trempés (d)  $\text{Mo}_3\text{P}_6\text{Tr}$ , (e)  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{Tr}$  (encart : bord de l'échantillon).

L'analyse MET des échantillons  $\text{Mo}_3\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  permet d'évaluer l'évolution de la taille des hétérogénéités. Les images MET étant prises sur quelques éclats, elles induisent un potentiel effet d'échantillonnage et il est donc difficile de conclure quant à leur représentativité vis-à-vis de l'ensemble de l'échantillon mais elles permettent toutefois de dégager une tendance. La taille moyenne des hétérogénéités vaut 50-80 nm pour  $\text{Mo}_3\text{Tr}$ , 35-70 nm pour  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  et 20-50 nm pour  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$ . Cette diminution de la taille des

hétérogénéités est en accord avec l'augmentation de la largeur de pics de diffraction des phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT des échantillons  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  comparé à  $\text{Mo}_3\text{Tr}$  (Figure 17). Elle permet également d'expliquer que les échantillons  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  paraissent macroscopiquement plus transparents que l'échantillon de début de série  $\text{Mo}_3\text{Tr}$  (Figure 14).

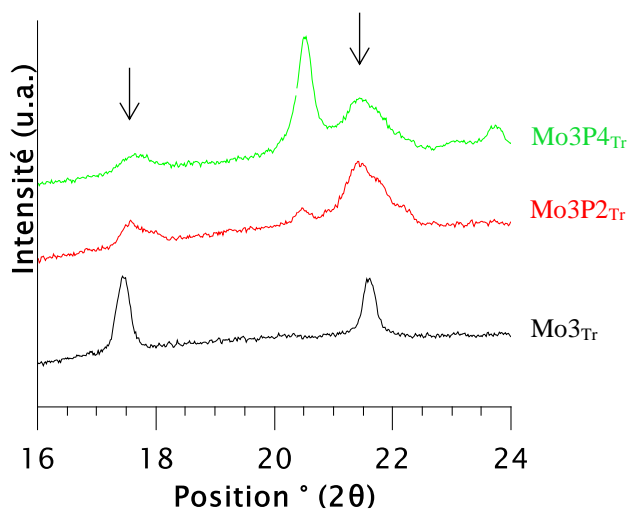


Figure 17 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons  $\text{Mo}_3\text{Tr}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{Tr}$  obtenus après trempé du liquide en fusion à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sur la gamme  $2\theta = 16\text{-}24\text{ }^\circ$ . Les flèches représentent les pics des phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT.

#### *Echantillons refroidis lentement*

Les échantillons obtenus sont présentés en Figure 18. Tous apparaissent opaques de couleur blanche.



Figure 18 : Photos des échantillons refroidis lentement de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$  ( $x$  : % massique en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Les diagrammes DRX des échantillons refroidis lentement de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$  sont présentés en Figure 19. Comme cela a été mis en évidence dans le § 1.3.2.1, pour l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{RL}$ , trois phases molybdates cristallisent :  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température, métastable (★) et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . On observe également des phases silicatées (attribuées à  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ). **Tout au long de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x\text{RL}$ , les phases molybdates restent les mêmes.** Pour  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , les pics deviennent plus intenses, ce qui rend compte d'une augmentation de la cristallisation de cette phase. Pour la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température (★), les pics restent larges et peu intenses, signe d'une phase peu abondante mal cristallisée et/ou avec des cristaux de petite taille.

Concernant les phases phosphatées, la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  apparaît dès le premier ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , c'est-à-dire pour  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{RL}$ . Pour  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{RL}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_6\text{RL}$ , les pics de cette phase s'affinent et

deviennent plus intenses, ce qui montre une augmentation de la cristallisation. Les deux autres phases phosphates observées ici sont  $\text{NaCaPO}_4$ , qui apparaît à partir de 4 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{RL}$ ) et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  qui cristallise pour l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{RL}$ .

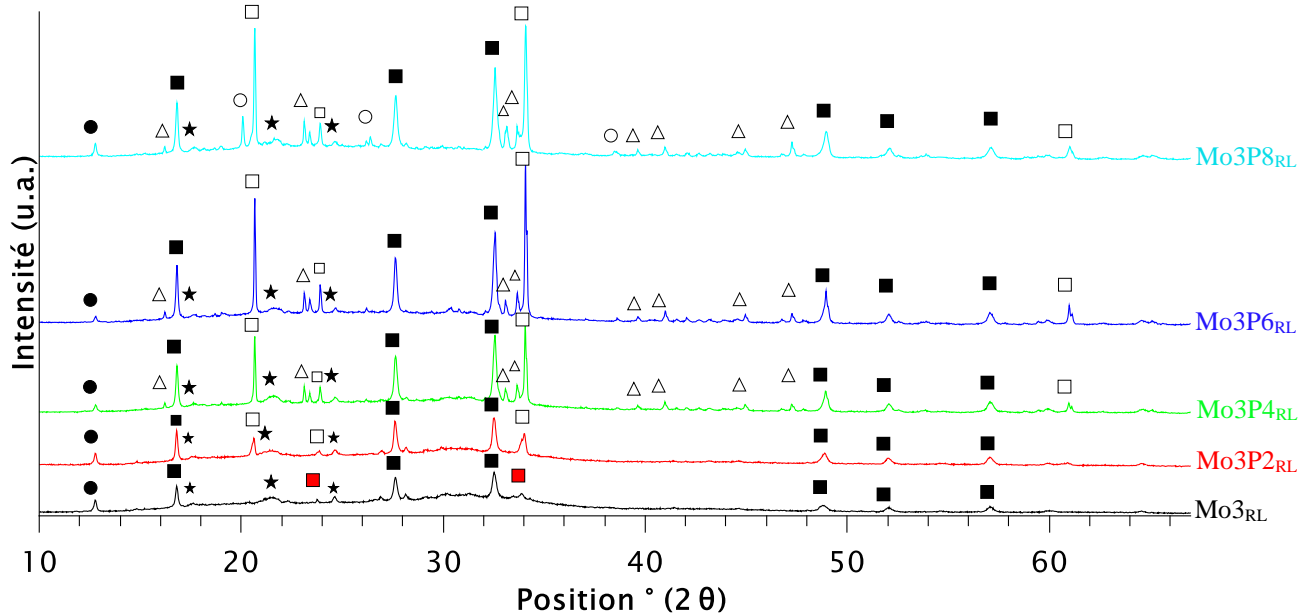


Figure 19 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons  $\text{Mo}_3\text{P}_x\text{RL}$  obtenus après refroidissement lent à  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100^\circ\text{C}$ .  $\square$  :  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  (00-031-1318),  $\triangle$  :  $\text{NaCaPO}_4$  (04-0016-6900),  $\circ$  :  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (04-018-4331),  $\blacksquare$  :  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  (00-012-0773),  $\bullet$  :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (00-034-0076),  $\star$  :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT (type hexagonal, 04-017-4237),  $\blacksquare$  : phases silicatées.

La microstructure des échantillons refroidis lentement de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$  est très complexe. Les clichés MEB de  $\text{Mo}_3\text{RL}$  (Figure 20) ont été analysés dans la partie précédente (§ 1.3.2.1). L'échantillon est composé de phases molybdates dont la taille varie de quelques centaines de nm (Figure 20, encart) à une centaine de microns (Figure 20). On trouve également des phases silicatées dont l'analyse chimique a montré qu'elles correspondent à la composition de  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ .

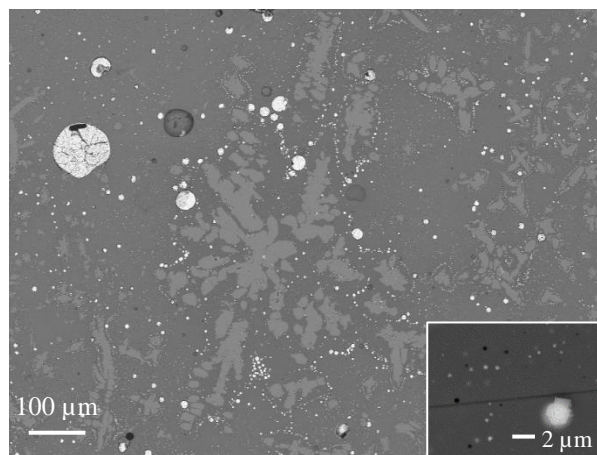


Figure 20 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{RL}$ .

Concernant l'échantillon Mo3P2<sub>RL</sub>, celui-ci contient plusieurs types d'hétérogénéités (Figure 21). On trouve tout d'abord des hétérogénéités sphériques (taille comprise entre 5 et 10 µm), ce qui suggère un mécanisme de séparation de phase liquide-liquide au cours du refroidissement de la fonte. Celles-ci renferment plusieurs types de phases. La phase blanche visible sur les clichés MEB correspond aux phases molybdates (la composition analysée par EDX est en accord avec la composition théorique de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). La deuxième phase présente dans ces hétérogénéités, dont la couleur est plus foncée, est, quant à elle, enrichie en phosphore. Les phases phosphatées peuvent avoir deux compositions distinctes que l'on notera P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>. La phase P<sub>1</sub> correspond à la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>4</sup>. La phase P<sub>2</sub> a quant à elle une composition singulière (33,5 ± 1,8 Na<sub>2</sub>O – 17,9 ± 0,1 CaO – 25,7 ± 0,4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2 ± 0,4 MoO<sub>3</sub> – **20,7 ± 0,7 SiO<sub>2</sub>** %mass, d'après les analyses MEB-EDX). Dans cette phase, des taux significatifs de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de SiO<sub>2</sub> coexistent, ce qui n'a pas été observé dans d'autres échantillons. L'analyse de ces deux phases phosphatées P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> montre que lors du refroidissement du liquide, **le phosphore tend à se regrouper dans des phases séparées également riches en molybdène et la composition de ces phases séparées peut varier**. En plus de ces hétérogénéités sphériques, on observe des phases de tailles inférieures au micron qui cristallisent au sein de la matrice, l'une à contraste clair (enrichie en molybdène) et l'autre sombre (enrichie en phosphore) (Figure 21 (b) encart).

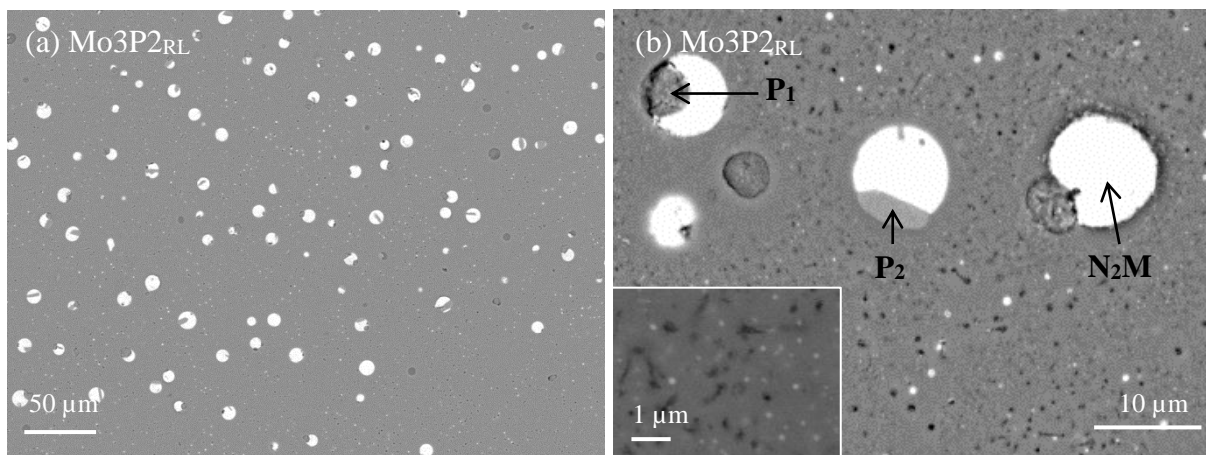


Figure 21 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon Mo3P2<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>. N<sub>2</sub>M = Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, pour P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> (voir texte).

Pour l'échantillon Mo3P4<sub>RL</sub> et Mo3P6<sub>RL</sub>, des cristallisations de microstructure encore plus complexe et de grande dimension (elles peuvent atteindre plusieurs centaines de microns) sont observées (Figure 22 (a), (b), (c), (d)). Ces hétérogénéités regroupent les phases Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> (analysées par EDX). Dans le cas de Mo3P4<sub>RL</sub>, des phases molybdates (claires, de taille trop petite pour être analysés par EDX) et phosphates (foncées, dont la composition correspond à celle de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> d'après l'analyse EDX) de taille de l'ordre

<sup>4</sup> Comme pour le chapitre 4, la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de cet échantillon et de tous les autres échantillons refroidis lentement des séries Mo3Px et P6Mox ne sont pas pures, elles contiennent une quantité significative de CaO (6 ± 1 %mass).

du micron semblent cristalliser indépendamment dans le reste de l'échantillon (Figure 22 (b), encart). Pour Mo3P6<sub>RL</sub>, en dehors des hétérogénéités larges, on trouve des séparations de phases sphériques, de taille de l'ordre de 1 – 10 μm (Figure 22 (d), encart). Elles contiennent les phases Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Leur forme sphérique donne l'hypothèse d'une séparation de phase liquide-liquide.

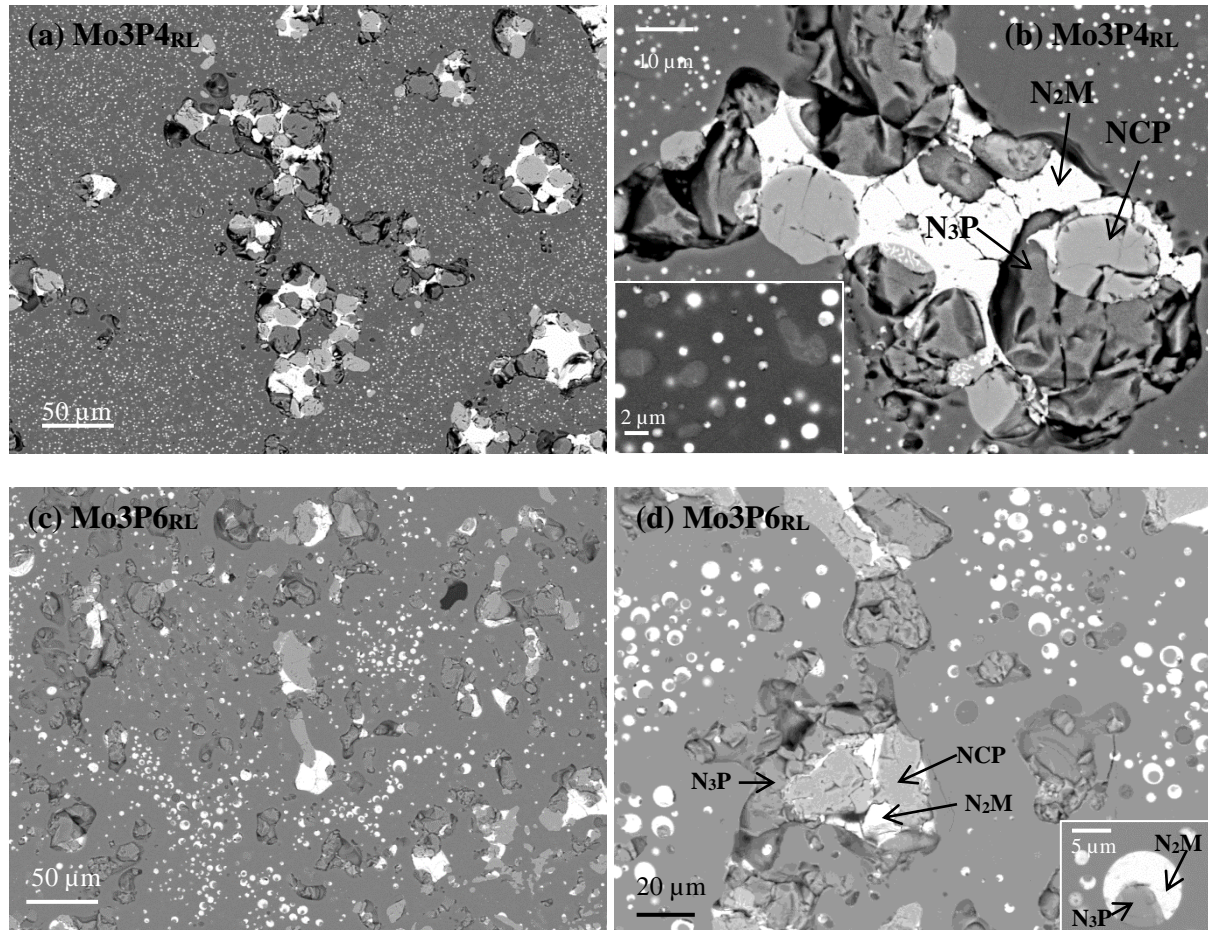


Figure 22 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons refroidis lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> (a) et (b) Mo3P4<sub>RL</sub>, (c) et (d) Mo3P6<sub>RL</sub>. N<sub>3</sub>P = Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NCP = NaCaPO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>M = Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

La microstructure de l'échantillon Mo3P8<sub>RL</sub> est encore plus complexe que celles des échantillons précédents. Contrairement aux autres échantillons, **on observe une différence de microstructure entre la partie supérieure et la partie inférieure de l'échantillon** (Figure 23 (a)). La partie supérieure de l'échantillon contient majoritairement des séparations de phases sphériques de taille très variable (moins de 1 μm à plus d'une vingtaine de μm) (Figure 23 (b)). Ces hétérogénéités sont formées de phases phosphates et des phases molybdates. Dans cette partie supérieure de l'échantillon, on remarque également la cristallisation de phases silicatées (SiO<sub>2</sub> pure), entourées de phases molybdates (Figure 23 (c)). Dans le bas de l'échantillon, on retrouve les hétérogénéités larges et sans forme spécifique observées pour Mo3P4<sub>RL</sub> et Mo3P6<sub>RL</sub> (Figure 23 (e)). Ici leur taille est plus importante (certaines dépassent le mm en



longueur). Comme précédemment, elles contiennent les phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{NaCaPO}_4$  mais également la phase  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et des zones enrichies en silice. En dehors de ces hétérogénéités larges, des hétérogénéités sphériques rassemblent les phases  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (Figure 23 (d)).

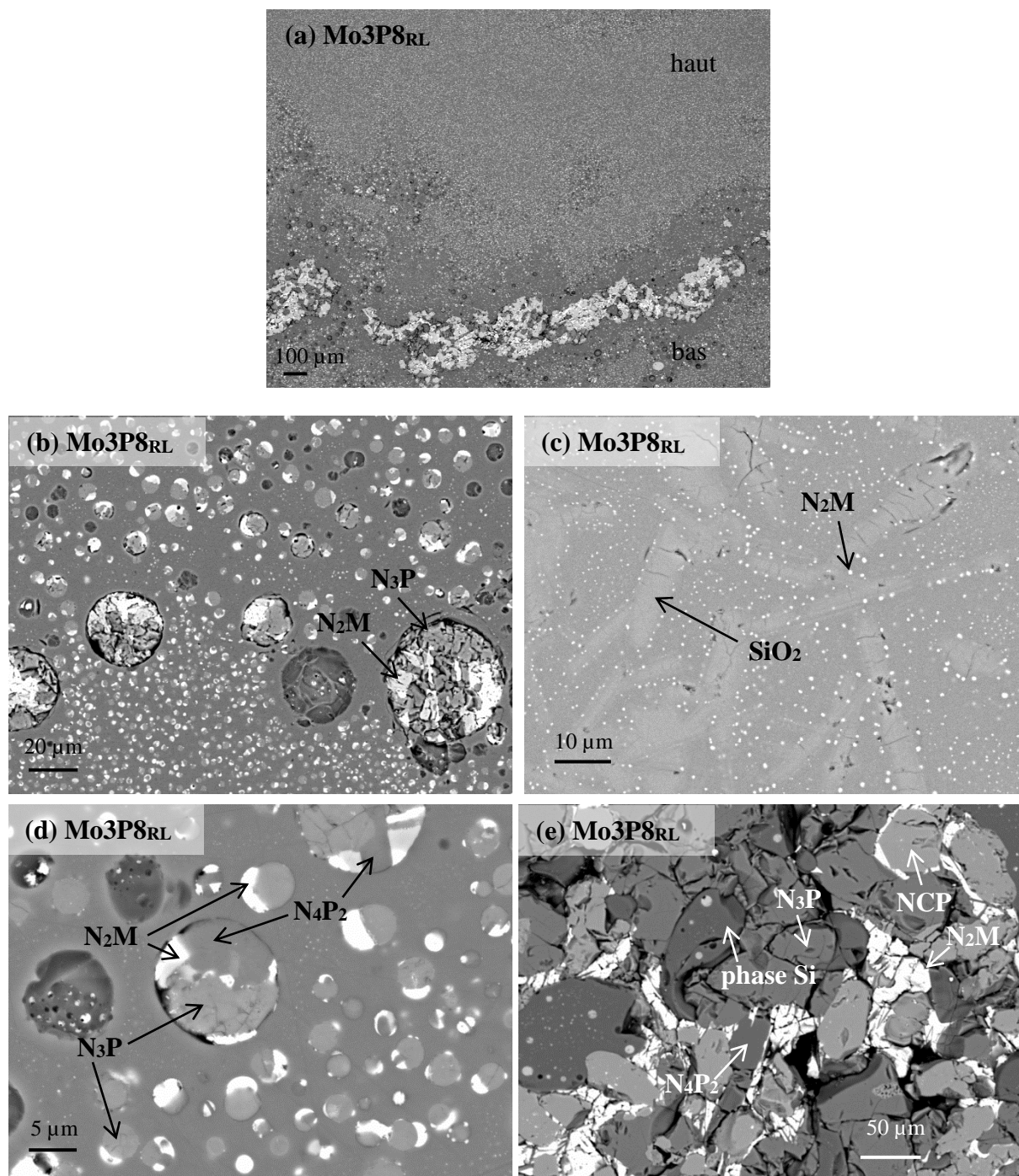


Figure 23 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons refroidis lentement à  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (a) vue large de l'échantillon montrant la différence entre la partie haute et la partie basse, (b) haut de l'échantillon, phases phosphates et molybdates, (c) haut de l'échantillon, zone où cristallisent  $\text{SiO}_2$  et des phases molybdates, (d) bas de l'échantillon, phases sphériques (e) bas de l'échantillon, phases larges.  $\text{N}_3\text{P} = \text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NCP} = \text{NaCaPO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{M} = \text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{N}_4\text{P}_2 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Enfin, pour tous les échantillons refroidis lentement de la série, des phases molybdates nanométriques sont observées au sein de la matrice. Celles-ci ont déjà été évoquées pour les échantillons  $\text{Mo}_3\text{P}_{\text{RL}}$  (Figure 20, encart) et  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{P}_{\text{RL}}$  (Figure 21 (b), encart) et sont également présentes pour  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{P}_{\text{RL}}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_6\text{P}_{\text{RL}}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{P}_{\text{RL}}$  (Figure 24).

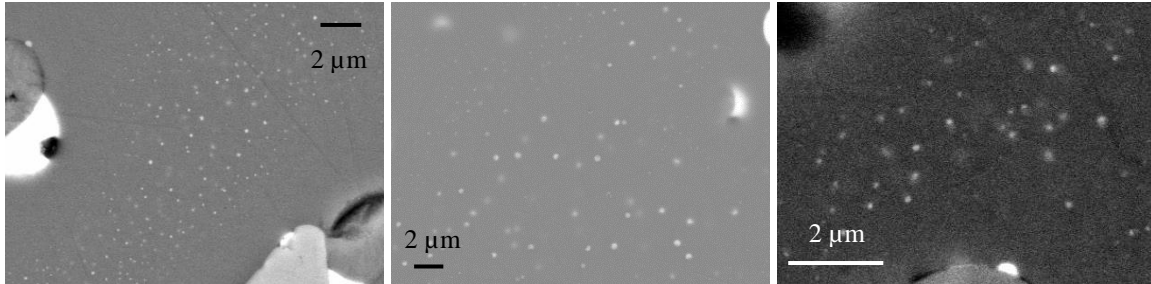


Figure 24 : Phases molybdates de taille nanométrique observées pour les échantillons refroidis lentement à  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ : (a)  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{P}_{\text{RL}}$ , (b)  $\text{Mo}_3\text{P}_6\text{P}_{\text{RL}}$ , (c)  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{P}_{\text{RL}}$ .

Les analyses MET et DRX de l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{T}_r$  ont permis de relier la présence de phases molybdates de taille nanométrique aux pics de diffraction d'une phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  haute température dont la structure se rapprocherait de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  hexagonale (§ 1.4.2). Ici, les mêmes pics en DRX (Figure 19) s'accompagnent de la présence de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  de taille nanométrique (Figure 24). La présence d'une phase haute température est inattendue pour les échantillons refroidis lentement et abonde dans le sens de **phases haute température de petites tailles qui seraient stabilisées par la matrice environnante.**

#### *Conclusion sur la microstructure de la série $\text{Mo}_3\text{P}_x$*

En conclusion, le long de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$ , **il apparaît très clairement que le liquide borosilicaté a tendance à rejeter hors de sa structure des quantités croissantes d'unités phosphates (majoritairement sous forme d'entités isolées  $\text{PO}_4^{3-}$ , mais aussi de dimères  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  pour  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{P}_{\text{RL}}$ ) et molybdates (uniquement sous forme de  $\text{MoO}_4^{2-}$ ).** On observe ainsi une forte tendance à la démixtion des systèmes étudiés ici lors de l'ajout de quantités croissantes de phosphore et de molybdène et une forte tendance à la cristallisation des unités phosphates et molybdates sous forme de phases de natures variées ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). En outre, cette analyse montre que **le phosphore et le molybdène se trouvent dans les mêmes zones dépolymérisées du réseau vitreux et y cristallisent.**

#### **2.2.3.2. Discussion sur les phases observées**

##### *Composition de la phase $\text{Na}_3\text{PO}_4$*

Les analyses réalisées sur les échantillons refroidis lentement de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$  montrent que la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  n'est pas pure. Comme dans le Chapitre 4, celle-ci contient une quantité

significative de CaO (Figure 25). Quel que soit l'échantillon considéré, cette quantité de CaO reste constante : elle vaut environ 6 %mass ( $\pm 1$ ).

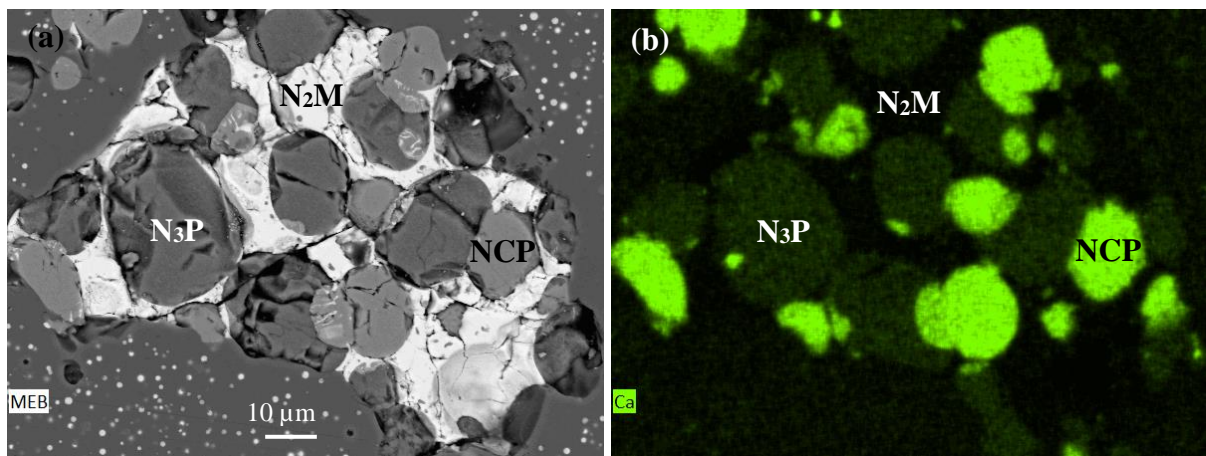


Figure 25 : (a) Cliché MEB de l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{RL}$  refroidi lentement à  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (b) cartographie EDX pour l'élément Ca du cliché (a).  $\text{N}_3\text{P} = \text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NCP} = \text{NaCaPO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{M} = \text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

#### *Incorporation respective de P et Mo dans les phases molybdates et phosphates*

L'analyse EDX des échantillons refroidis lentement de la série  $\text{Mo}_3\text{P}_x$  montre qu'une petite quantité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  est détectée au sein de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (en quantité inférieure à  $2 \pm 0,2\%$  mass). Deux hypothèses peuvent être avancées. Tout d'abord, de faibles teneurs de phases phosphatées pourraient exister dans les zones où cristallisent les phases molybdates. Par ailleurs on pourrait imaginer l'existence d'une solution solide de type  $\text{Na}_{2+x}\text{P}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$  où une unité  $\text{PO}_4$  viendrait remplacer une unité  $\text{MoO}_4$  et s'accompagnerait de l'ajout d'un atome de sodium en position interstitielle pour compenser l'excès de charge négative.

Le molybdène peut également s'incorporer dans des phases phosphatées. Il apparaît que celui-ci s'incorpore essentiellement dans la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $1$  à  $3 \pm 0,2\%$  mass). Ceci pourrait conduire à la solution solide  $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  comme observé dans les travaux d'Irvine et West [16] (voir Chapitre 1, § 3.4).

Ces résultats montrent que, même si P et Mo s'intègrent dans les mêmes zones dépolymérisées, **ces deux éléments ne s'associent pas, ou très peu (quelques pourcents seulement), pour former des phases cristallisées.**

#### *Scénario de cristallisation*

A partir de la morphologie des phases de grande dimension (observées pour les échantillons  $\text{Mo}_3\text{P}_4\text{RL}$ ,  $\text{Mo}_3\text{P}_6\text{RL}$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_8\text{RL}$ , Figure 26), un scénario de cristallisation peut être envisagé. Tout d'abord, à haute température, il y aurait **séparation d'une phase liquide riche en phosphore et molybdène**. Ces phases séparées coalesceraient au cours du refroidissement pour donner les phases larges et sans forme spécifique observées dans ces échantillons. Puis, au sein

de ces domaines coalescés, une démixtion secondaire apparaîtrait avec **séparation de globules riches en phosphore et un liquide plus riche en molybdène autour d'eux**. Quand la température continuerait à diminuer, **les différentes phases phosphates et molybdates cristalliseraient**.

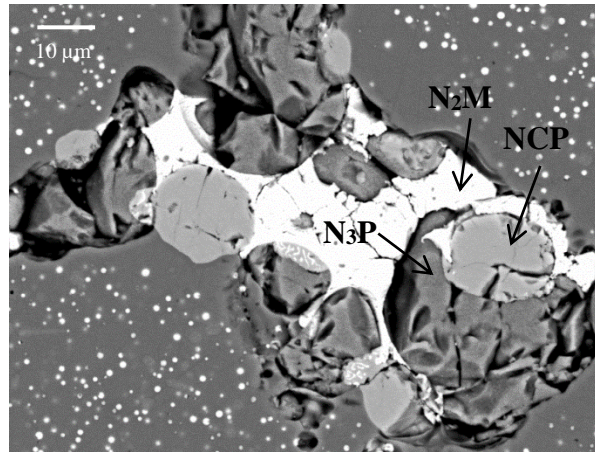


Figure 26 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon Mo3P4RL refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>. N3P = Na3PO4, NCP = NaCaPO4, N2M = Na2MoO4.

### 2.2.3.3. Influence de l'incorporation simultanée de Mo et P au sein de la série Mo3Px

Pour cette analyse, les conclusions seront qualitatives. En effet, la complexité des microstructures et la grande variété de phases observées rend très difficile une analyse quantitative d'une incorporation simultanée de P et Mo.

#### *Influence du phosphore sur l'incorporation de molybdène dans le verre*

L'évolution étudiée ici de la cristallisation des espèces molybdates avec des ajouts croissants de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (série Mo3Px) permet d'évaluer l'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la tendance à la cristallisation du molybdène. Concernant les échantillons trempés, de Mo3Tr à Mo3P6Tr, on observe la cristallisation de phases molybdates haute température (Figure 15). Les analyses MET montrent que les phases molybdates diminuent en taille mais ne semblent pas diminuer en nombre (Figure 16 (a), (b), (c)). Pour Mo3P8Tr, il y a une forte cristallisation de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> cubique en plus des phases haute température (Figure 15). Ainsi, **pour les échantillons trempés, le phosphore ne semble pas améliorer la solubilité du molybdène, et dans le cas de Mo3P8Tr, il diminue cette solubilité**.

Dans le cas des échantillons refroidis lentement, les diagrammes DRX (Figure 19) montrent clairement l'augmentation de l'intensité des pics de la phase  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, ce qui met en évidence une augmentation de la cristallisation de cette phase. Ainsi, lors du refroidissement du liquide en fusion, **le phosphore favorise la tendance du molybdène à se séparer du réseau silicaté et à cristalliser**.

**Les études présentées dans la littérature montrent des résultats contradictoires avec ceux observés ici.** En effet, les travaux de Prakash et al. [4] et Kroeker et al. [5] montrent un effet positif de  $P_2O_5$  sur l'incorporation de  $MoO_3$  dans un système silicaté. Prakash et al. [4] mettent en évidence par DRX que l'ajout de  $P_2O_5$  permettrait de solubiliser 4 %mol de  $MoO_3$  (composition 42  $SiO_2$  – 33  $B_2O_3$  – 20  $Na_2O$  – 5  $P_2O_5$  – 4  $MoO_3$ , %mol), alors que moins de 2 %mol de  $MoO_3$  serait solubilisé dans un verre borosilicaté sans  $P_2O_5$  (composition 49,0  $SiO_2$  – 29,4  $B_2O_3$  – 19,6  $Na_2O$  – 2  $MoO_3$ ). De la même façon, Kroeker et al. [5] observent (par RMN  $^{23}Na$ ) que l'ajout de quelques pourcents molaires de  $P_2O_5$  permet de solubiliser 3 %mol  $MoO_3$  dans leur verre, alors que  $Na_2MoO_4$  cristallise en l'absence de  $P_2O_5$ . D'après Kroeker et al., c'est l'augmentation de la taille des chaînes phosphatées (unités pyro et meta phosphates d'après ses travaux) qui permet d'augmenter la solubilité de  $MoO_3$ . Dans les travaux de Prakash,  $P_2O_5$  serait, quant à lui, relié au réseau silicaté. Comme nous l'avons vu, dans notre système, le phosphore se trouve majoritairement sous forme d'unités orthophosphates  $PO_4^{3-}$ , isolées du réseau silicaté. Il y a **donc une différence importante dans la spéciation du phosphore entre les travaux de Kroeker et al. et Prakash et al. et l'étude réalisée ici**, qui pourrait expliquer que l'on n'observe pas le même effet sur la solubilité de  $MoO_3$ .  **$P_2O_5$ , sous forme isolée  $PO_4^{3-}$ , aurait tendance à activer la séparation et la cristallisation de  $MoO_3$ .**

#### *Influence du molybdène sur l'incorporation du phosphore*

En Figure 27 et Figure 28 sont comparées les cristallisations des échantillons des séries Px et Mo3Px respectivement trempés et refroidis lentement. Leur comparaison permet de rendre compte de l'influence de 3 %mol de  $MoO_3$  sur l'incorporation de  $P_2O_5$ . Tout d'abord, on peut remarquer que la limite de démixtion macroscopique de la fonte intervient pour des quantités de  $P_2O_5$  plus faibles dans les échantillons avec 3 %mol de  $MoO_3$  : alors qu'elle a lieu entre 10 et 12 %mol de  $P_2O_5$  dans le cas de la série Px, elle apparaît entre 8 et 10 %mol de  $P_2O_5$  pour la série Mo3Px (Figure 27). Ainsi, **le molybdène diminue la solubilité du phosphore dans la fonte verrière.** Par ailleurs, pour les échantillons trempés (Figure 27), l'apparition des phases cristallisées phosphatées a lieu pour des teneurs en  $P_2O_5$  plus faibles dans le cas de la série Mo3Px comparé à la série Px : la phase  $Na_3PO_4$  apparaît dès 2 %mol en  $P_2O_5$  pour Mo3Px contre 4 %mol en  $P_2O_5$  pour Px. Les autres phases phosphatées,  $NaCaPO_4$  et  $Na_4P_2O_7$ , apparaissent quant à elles respectivement à 6 %mol et 8 %mol de  $P_2O_5$  dans le cas de la série Mo3Px et à 10 %mol de  $P_2O_5$  pour la série Px. Ainsi, lors du refroidissement rapide de la fonte, **la présence de molybdène dans ce système augmente la tendance du phosphore à se séparer du réseau vitreux et à cristalliser.**

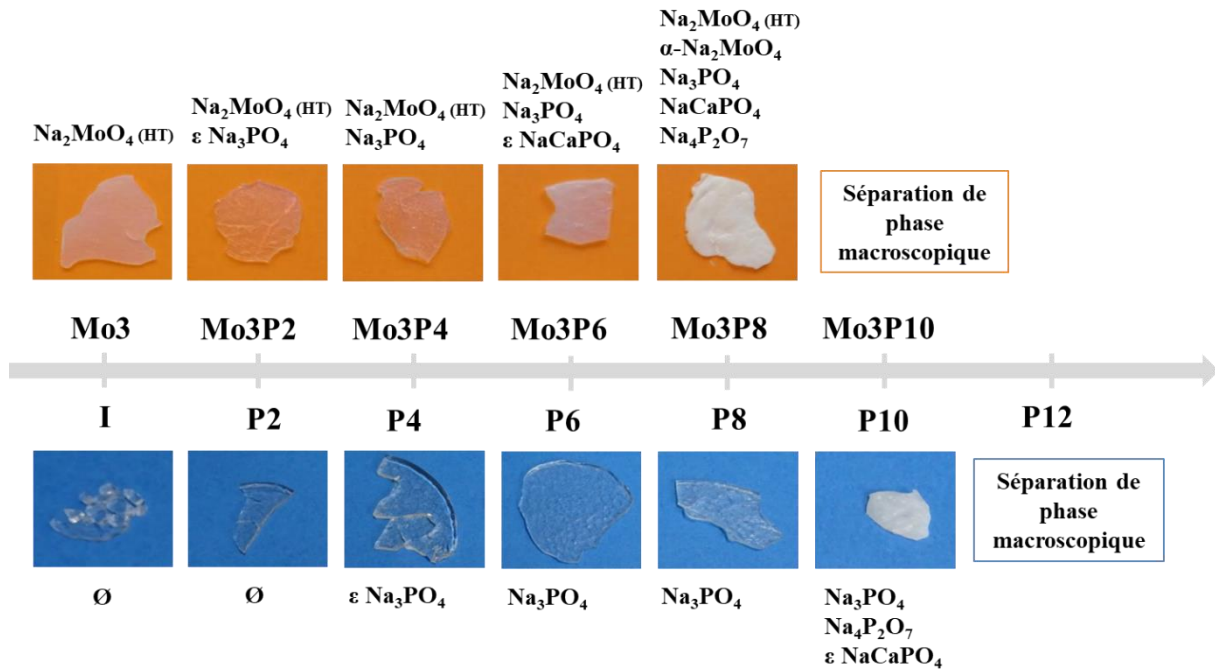


Figure 27 : Comparaison des aspects macroscopiques et des phases cristallisées des échantillons des séries Px et Mo3Px obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.  $\epsilon$  signifie qu'il y a uniquement une petite quantité de phase cristallisée et Ø signifie qu'il n'a aucune phase cristalline.

Pour ce qui est des échantillons refroidis lentement, les phases  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{NaCaPO}_4$  apparaissent aux mêmes concentrations en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2 et 4 % mol respectivement, Figure 28) pour les séries Mo3Px et Px. Cependant, elles sont présentes en quantité plus importante dans les échantillons contenant 3 % mol de  $\text{MoO}_3$  (voir Figure 7 du Chapitre 4 et Figure 19 du Chapitre 5). En outre, la phase  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  apparaît quant à elle à plus faible teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la série Mo3Px comparé à la série Px (Figure 28). Ainsi, comme pour les échantillons trempés, **la présence de molybdène augmente la tendance du phosphore à la séparation de phase.**

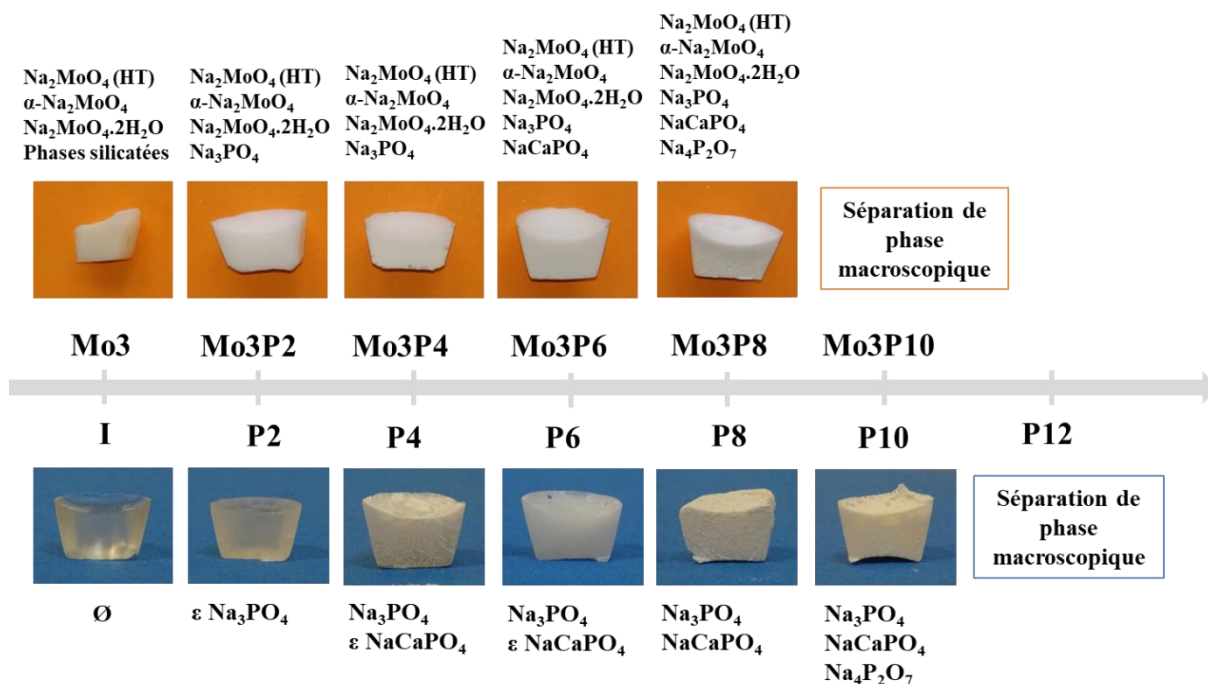


Figure 28 : Comparaison des aspects macroscopiques et des phases cristallisées des échantillons des séries Px et Mo3Px obtenus après refroidissement lent à  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .  $\varepsilon$  signifie qu'il y a uniquement une petite quantité de phase cristallisée et  $\emptyset$  signifie qu'il n'a aucune phase cristalline.

Par ailleurs, la comparaison de la microstructure des échantillons refroidis lentement des séries Px et Mo3Px met également en lumière une modification importante de l'incorporation du phosphore. Alors que la microstructure des échantillons refroidis lentement P4<sub>RL</sub> et P6<sub>RL</sub> est bien définie (sphérique ou dendritique, Figure 8 du Chapitre 4), des phases larges et sans forme spécifique apparaissent pour Mo3P4<sub>RL</sub> et Mo3P6<sub>RL</sub> (Chapitre 5, Figure 22). Cela met en évidence qu'en présence de MoO<sub>3</sub>, les domaines séparés du réseau vitreux sont plus larges et les espèces molybdates et phosphates s'y regroupent.

### 2.3. Etude de la série d'échantillons à 6 %mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et à teneur variable en MoO<sub>3</sub> – série P6Mox

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la série précédente c'est pourquoi ils ne seront pas détaillés ici mais sont présentés en Annexe 14. Nous expliciterons uniquement les principaux points qui ressortent de l'analyse de cette série.

Tout d'abord, pour la série P6Mox, la cristallisation des phases molybdates apparaît à partir de 3 %mol de MoO<sub>3</sub> pour les échantillons trempés et 2 %mol pour les échantillons refroidis lentement (de façon semblable à la série Mox). Les résultats mis en évidence pour cette série vont toutefois dans le sens d'une augmentation de la séparation de phase et de la

**crystallisation lors d'une incorporation conjointe de P et Mo. Enfin, l'étude MEB des échantillons refroidis lentement montre que  $\text{MoO}_3$  a un effet important sur la microstructure : il va causer l'apparition d'hétérogénéités larges,** moins bien incorporées dans la matrice vitreuse que celles de plus petite taille et qui pourraient donc être délétères pour la durabilité chimique du matériau.

Notons que pour cette série, **les effets d'une incorporation conjointe de P et Mo sont moins marqués que pour la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$ .** Le fait que l'influence réciproque des deux éléments reste globalement plus ténue que dans le cas de la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$  comparé à  $\text{P}_6\text{Mox}$  peut s'expliquer par la différence de variation des concentrations d'oxydes dans ces deux séries. En effet, la gamme de modification des concentrations est bien plus faible pour la série  $\text{P}_6\text{Mox}$  que pour la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$ .  $\text{MoO}_3$  varie de 0 à 3 % mol ici tandis que  $\text{P}_2\text{O}_5$  était modifié de 0 à 8 % mol pour  $\text{Mo}_3\text{P}_8$ . La gamme de variation de compensateurs de charge nécessaire est donc également très différente (voir calcul Annexe 11) : entre  $\text{P}_6$  et  $\text{P}_6\text{Mo}_3$ , elle varie d'environ 26 % mol à 28 % mol tandis qu'entre  $\text{Mo}_3$  et  $\text{Mo}_3\text{P}_8$ , elle passe de 15 % mol à 34 % mol. On comprend donc que le système est beaucoup plus impacté pour la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$  que pour la série  $\text{P}_6\text{Mox}$ .

#### 2.4. Conclusion sur l'étude des séries $\text{Mo}_3\text{Px}$ et $\text{P}_6\text{Mox}$

**L'analyse microstructurale de la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$  met en évidence que la solubilité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la matrice est inférieure à 2 % mol :** la cristallisation de phases phosphates apparaît dès les premiers ajouts de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , que ce soit pour les échantillons trempés ou refroidis lentement. Par ailleurs, pour cette série, la limite de démixtion de la fonte se situe entre 8 et 10 % mol. Pour la série  $\text{P}_6\text{Mox}$ , **la cristallisation des phases molybdates apparaît à partir de 3 % mol de  $\text{MoO}_3$  pour les échantillons trempés et 2 % mol pour les échantillons refroidis lentement.**

Cette étude montre que **le liquide borosilicaté a tendance à rejeter hors de sa structure des quantités croissantes d'unités phosphates (majoritairement sous forme d'entités isolées  $\text{PO}_4^{3-}$ , mais aussi de dimères  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) et molybdates (uniquement sous forme de  $\text{MoO}_4^{2-}$ ).** Le phosphore et le molybdène se séparent dans les mêmes zones dépolymérisées du réseau et y cristallisent. Le phosphore donne les phases cristallisées  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Le molybdène conduit quant à lui aux phases  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT, ainsi que  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui résulte de l'hydratation à l'air des phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Les analyses EDX montrent qu'une faible part de  $\text{MoO}_3$  et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  s'incorporent respectivement dans les phases phosphates ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) et molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ).

Le but était ici de déterminer si **des synergies pouvaient exister entre les oxydes  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$  sur leurs solubilités respectives** (comme c'est par exemple le cas des oxydes de terres rares qui augmentent la solubilité de  $\text{MoO}_3$  dans les verres borosilicatés [1,2]). Les résultats



obtenus ici montrent clairement que, **dans notre système, l'incorporation conjointe de phosphore et de molybdène n'améliore pas leur solubilité, au contraire, celle-ci diminue.** En plus de conduire à de la cristallisation à des teneurs plus faibles, **l'incorporation conjointe de P et Mo a un effet important sur la microstructure.** La taille des hétérogénéités augmente considérablement, conduisant à l'apparition de phases séparées de plusieurs dizaines de microns où des phases molybdates et phosphates cristallisent.

## 2.5. Influence du changement de composition de la matrice vitreuse

De la même façon que pour la série Px (Chapitre 4, § 6), nous avons voulu évaluer l'influence du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  sur l'incorporation conjointe de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$  dans nos matériaux. La composition choisie est la composition P6Mo3 (ou Mo3P6) commune aux deux séries mixtes. Pour cette composition, le ratio molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  vaut 4. Comme précédemment, deux autres valeurs ont été testées : un ratio égal à 2 et l'autre à 1. Les compositions qui en résultent sont notées respectivement Mo3P6\_Na/B=2 et Mo3P6\_Na/B=1. Comme précédemment, l'étude est qualitative et présente les grandes tendances de ce changement de ratio sur la tendance du verre à cristalliser.

La Figure 29 présente, les aspects macroscopique (photographies) et microscopique (clichés MEB) et les phases cristallines en présence pour les trois ratios  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  (échantillons trempés et échantillons refroidis lentement) identifiées par DRX. Concernant les échantillons trempés, ils deviennent macroscopiquement opaques et blanc lorsque le ratio diminue. La taille des hétérogénéités devient de plus en plus distribuée et augmente. En effet, elle est de l'ordre de la centaine de nm pour l'échantillon P6Mo3<sub>Tr</sub>, vaut 200 nm à 1  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon P6Mo3\_Na/B=2 et s'étend entre quelques centaines de nm et plus de 100  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon P6Mo3\_Na/B=1. L'évolution de la nature de la cristallisation est particulièrement marquée pour cette série d'échantillons trempés. En effet, pour les ratios  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  de 4 et 2, les cristallisations sont globalement semblables, avec la présence de phases phosphates et molybdates. On note toutefois le remplacement de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  par  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Cependant, pour un ratio de 1, seule la phase  $\text{NaCaPO}_4$  cristallise, il n'y a plus de phases molybdates cristallisées. Pourtant, l'analyse MEB montre l'existence d'au moins deux phases séparées (voir encart pour P6Mo3<sub>Tr</sub>\_Na/B=1, Figure 29, avec une phase blanche et une phase grise au sein du globule). La phase qui apparaît grise correspond à  $\text{NaCaPO}_4$ . L'autre, de couleur blanche, est composée majoritairement des éléments P, Mo, Na et est donc amorphe (car non observée en DRX). L'hypothèse faite ici est que dans ces phases séparées amorphes,

la structure pourrait se rapprocher des verres de phosphates où le molybdène est connu pour s'incorporer majoritairement sous forme  $\text{MoO}_6$  (Chapitre 1, § 3.4) et ne cristallise pas.

Pour les échantillons refroidis lentement, macroscopiquement de la sédimentation apparaît pour les ratios  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  de 2 et 1 (la sédimentation, peu visible sur la photographie pour l'échantillon P6Mo3\_Na/B=2, est repérée par des tirets). La partie qui a sédimenté est composée de phases phosphates et molybdates. Lorsque le ratio diminue, la taille des phases séparées augmentent. Concernant la nature des phases, lorsque le ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  diminue, la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  disparaît au profit des phases  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , comme c'était le cas pour les échantillons trempés. Les phases molybdates cristallisent dans tous les échantillons ( $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  pour P6Mo3<sub>RL</sub> et P6Mo3<sub>RL</sub>\_Na/B=2 et  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  pour P6Mo3<sub>RL</sub>\_Na/B=1). On n'observe pas, comme c'était le cas pour P6Mo3<sub>Tr</sub>\_Na/B=1 de diminution de la cristallisation des molybdates avec l'augmentation du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ .

En conclusion, cette étude exploratoire de changement de composition nous a permis de montrer que **la diminution du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  tend à augmenter la tendance à la séparation de phase, qui dans le cas des échantillons refroidis lentement conduit à de la sédimentation de phases phosphates et molybdates au fond des creusets.** Elle a également mis en évidence que pour un ratio de 1 dans l'échantillon trempé, les phases molybdates ne cristallisent pas, possiblement en raison de la formation d'une phase se rapprochant d'un verre de phosphate où s'incorporerait  $\text{MoO}_3$ .

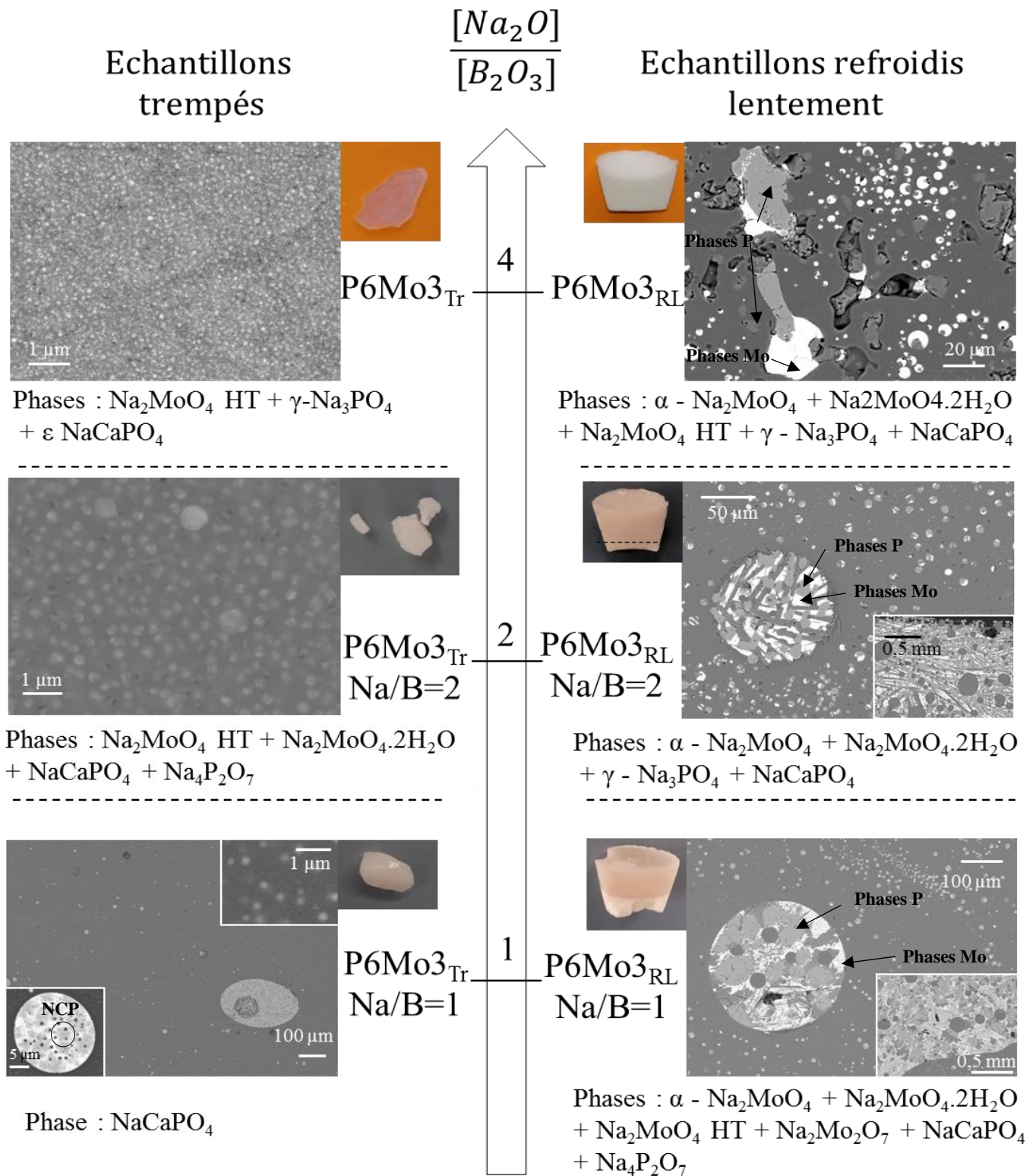


Figure 29 : Evolution de l'aspect macroscopique (photographie), de l'aspect microscopique (clichés MEB en électrons rétrodiffusés) et des phases cristallines en présence identifiées par DRX en fonction du ratio  $Na_2O/B_2O_3$  pour la composition Mo3P6.  $N_3P = Na_3PO_4$ ,  $NCP = NaCaPO_4$ .  $\varepsilon$  signifie qu'il y a uniquement une petite quantité de phase cristallisée. Références ICDD des phases cristallines :  $Na_3PO_4$  : 00-031-1318,  $Na_4P_2O_7$  : 04-018-4331,  $Na_3Ca_6(PO_4)_5$  : 00-011-0236,  $NaCaPO_4$  (notée NCP) : 04-016-6900.

### 3. Conclusion du Chapitre 5

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié l'incorporation de  $\text{MoO}_3$  dans un verre de composition simplifiée, noté I,  $50,6 \text{ SiO}_2 - 8,2 \text{ B}_2\text{O}_3 - 33,4 \text{ Na}_2\text{O} - 6,1 \text{ CaO} - 1,7 \text{ Al}_2\text{O}_3$  (%mol), dérivée de celle du verre 20.R (Chapitre 3, § 4.4). Des quantités croissantes en  $\text{MoO}_3$  y ont été ajoutées jusqu'à démixtion de la fonte (0, 1, 2, 3 %mol). Le but était de déterminer les caractéristiques importantes de l'incorporation du molybdène seul dans la matrice de référence choisie afin de s'en servir dans un second temps de référence pour l'étude de l'incorporation simultanée de phosphore et de molybdène.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'incorporation conjointe de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$  à partir de la composition du verre de base I,  $50,6 \text{ SiO}_2 - 8,2 \text{ B}_2\text{O}_3 - 33,4 \text{ Na}_2\text{O} - 6,1 \text{ CaO} - 1,7 \text{ Al}_2\text{O}_3$  (%mol). La première série, notée  $\text{Mo}_3\text{Px}$ , présente un taux fixe de 3 %mol de  $\text{MoO}_3$  et des quantités variables de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0, 2, 4, 6, 8, 10 %mol). La deuxième série, notée  $\text{P}_6\text{Mox}$  a une teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  fixée à 6 %mol et des quantités de  $\text{MoO}_3$  qui valent successivement 0, 1, 2, 3 %mol. Le but était d'étudier si des synergies, positives ou négatives, existent lorsque ces deux éléments coexistent en quantité significative dans le déchet.

#### 3.1. Incorporation de $\text{MoO}_3$ seul dans la matrice

L'étude de l'incorporation de  $\text{MoO}_3$  dans la matrice vitreuse (verre I de référence de composition simplifiée) a été réalisée jusqu'à apparition de la cristallisation dans les échantillons trempés, soit 3 %mol (série Mox). Elle a mis en évidence que, **pour les échantillons trempés, la limite d'incorporation de  $\text{MoO}_3$  est comprise entre 2 et 3 %mol et les cristaux se forment suite à une séparation de phase liquide-liquide très rapide au cours de la trempe de la fonte.** Pour les échantillons refroidis lentement, à faible teneur en  $\text{MoO}_3$  (1 %mol), ce sont des phases silicatées de type  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  qui cristallisent, alors qu'elles n'étaient pas observées dans le verre de base I. **Pour des teneurs supérieures en  $\text{MoO}_3$  (2 et 3 %mol), les phases molybdates  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  apparaissent en quantité significative.** L'analyse structurale a mis en évidence que l'incorporation de  $\text{MoO}_3$  ne modifiait pas significativement la structure du réseau.

Les résultats de cette étude peuvent être qualitativement comparés à l'échantillon 10.Mo50 de composition complexe du Chapitre 3 (§ 3.1.1). Pour cet échantillon contenant 2,2 %mol de  $\text{MoO}_3$ , la trempe conduisait à la cristallisation d'une phase molybdate uniquement au cœur de l'échantillon. Le même phénomène est observé ici pour 3 %mol de  $\text{MoO}_3$ , ce qui est donc cohérent. Les échantillons refroidis lentement  $\text{Mo}_3\text{RL}$  et  $10.\text{Mo}50\text{RL}$  possèdent également des phases cristallisées similaires :  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  HT,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CsLiMoO}_4$  pour

10 Mo50<sub>RL</sub> et  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> HT, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O pour Mo3<sub>RL</sub>. Ainsi, les résultats obtenus entre ces deux échantillons semblent cohérents.

### 3.2. Incorporation conjointe de P et Mo dans la matrice

L'incorporation conjointe de P et Mo dans la matrice vitreuse a été déterminée par l'étude de deux séries : l'une contenant 3 %mol de MoO<sub>3</sub> et avec des teneurs croissantes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (série Mo3Px) et l'autre contenant 6 %mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et avec des teneurs croissantes en MoO<sub>3</sub> (série P6Mox). Les résultats obtenus ici montrent clairement que, **dans notre système, l'incorporation conjointe de phosphore et de molybdène ne diminue pas la tendance du phosphore et du molybdène à se séparer du réseau vitreux, au contraire, elle augmente cette tendance.** L'incorporation conjointe de ces deux éléments modifie également la microstructure : des hétérogénéités larges et regroupant les phases cristallisées molybdates et phosphates se forment. Il n'y a donc pas de synergie positive entre ces deux éléments : il n'y a pas de blocage de la mobilité des unités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ou MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Au contraire, il y a vraisemblablement une extension des domaines renfermant ces deux types d'entités au sein du liquide qui exacerbe la tendance à la séparation de phase.

Enfin, deux compositions complémentaires ont été réalisées afin d'étudier l'influence d'une diminution du ratio Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'incorporation conjointe de P et Mo. La diminution de ce ratio augmente la tendance des matériaux à la séparation de phase. Cela conduit à de la sédimentation de phases phosphates et molybdates dans le cas des échantillons refroidis lentement.

D'un point de vue de l'application industrielle, les résultats de cette étude nous montrent qu'une attention particulière devra être portée aux déchets contenant des quantités simultanées de P et Mo élevées car elles peuvent conduire à des phases séparées où cristallisent des phases molybdates et phosphates.

## 4. Références bibliographiques du Chapitre 5

- [1] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. [https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/644194/filename/ThA\\_se\\_CHOUARD\\_Pastel.pdf](https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/644194/filename/ThA_se_CHOUARD_Pastel.pdf).
- [2] N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peugeot, R. Baddourhadjean, J. Pereira-Ramos, Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO<sub>3</sub> in an aluminoborosilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2752–2762.

- [3] D.A. Mckeown, H. Gan, I.L. Pegg, X-ray absorption and Raman spectroscopy studies of molybdenum environments in borosilicate waste glasses, *J. Nucl. Mater.* 488 (2017) 143–149.
- [4] A.D. Prakash, M. Singh, R.K. Mishra, T.P. Valsala, A.K. Tyagi, A. Sarkar, C.P. Kaushik, Studies on modified borosilicate glass for enhancement of solubility of molybdenum, *J. Non. Cryst. Solids.* 510 (2019) 172–178.
- [5] S. Kroeker, The effect of phosphorus on molybdenum solubility in boroaluminosilicate glasses, 15<sup>TH</sup> International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14<sup>TH</sup> European Society of Glass Conference, (2018).
- [6] M. Magnin, Etudes des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2010.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/039/42039802.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/039/42039802.pdf).
- [7] C. Cousi, Séparation de phase et cristallisation induites par l'ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calciq, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2004.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/36/093/36093036.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/093/36093036.pdf).
- [8] E. Nicoleau, Impact de la cristallisation sur la structure et la durabilité chimique des verres borosilicatés, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2016.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01808989/document>.
- [9] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes, Nova Sciences, New York, 2009.
- [10] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 774–783.
- [11] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant, A. Govin, Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments, *Acta Mater.* 55 (2007) 3305–3313.
- [12] C.C. Lin, L.C. Huang, P. Shen, Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure, *J. Non. Cryst. Solids.* 351 (2005) 3195–3203.
- [13] D. Bellucci, V. Cannillo, A. Sola, An overview of the effects of thermal processing on bioactive glasses, *Sci. Sinter.* 42 (2010) 307–320.
- [14] S. Schuller, O. Pinet, B. Penelon, Liquid-liquid phase separation process in borosilicate liquids enriched in molybdenum and phosphorus oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 447–454.
- [15] C.L. Lima, G.D. Saraiva, P.T.C. Freire, M. MacZka, W. Paraguassu, F.F. De Sousa, J. Mendes Filho, Temperature-induced phase transformations in Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> crystals, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 799–802.
- [16] J.T.S. Irvine, A.R. West, Solid electrolytes based on Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> doped with S, Se, Mo, W, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1047–1054.

## **CONCLUSION GENERALE**





## CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été menés conjointement à l'Institut de Recherche de Chimie Paris et au CEA de Marcoule. Ils s'inscrivent dans le cadre du projet DEM'N'MELT, mené par le CEA, Orano et ECM technologies (fabricant de fours) et porté par l'Andra pour **le conditionnement de nouveaux types de déchets nucléaires, à savoir les déchets issus du démantèlement des installations.**

Aujourd'hui, les premières installations nucléaires arrivent en fin de vie et doivent être démantelées. Leur démantèlement produit des déchets qui doivent être conditionnés. La majorité des déchets de démantèlement sont de faible ou très faible activité mais on retrouve également des déchets de moyenne et haute activité. Le projet DEM'N'MELT, dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, concerne le conditionnement de ces déchets de moyenne et haute activité et conduisant à des colis MA-VL. Il a pour but de développer un **procédé innovant de vitrification qui permettra leur traitement sur place.** Ce projet prend pour cas d'étude l'usine UP1 de Marcoule en cours de démantèlement. Concernant les déchets à traiter dans ce cas d'étude, trois points sont à relever. Tout d'abord, la principale espèce radioactive au sein de ces déchets est  $^{137}\text{Cs}$  (demi-vie de 30 ans). Ensuite, les principaux éléments chimiques présents dans ces déchets sont Zr, P, Si, Mo et Na. Enfin, une des caractéristiques importantes de ces déchets est que **les teneurs relatives des différents oxydes sont très variables entre les prélèvements réalisés sur le site en démantèlement : certaines espèces peuvent varier de quasiment 0 %mass à 50 %mass dans le déchet d'un prélèvement à l'autre.** Pour conditionner ces déchets, le projet DEM'N'MELT utilise la technologie de la **vitrification** et plus précisément le procédé INCAN MELTER. Il s'agit d'un procédé où le four de fusion métallique devient ensuite le conteneur renfermant le colis de verre. L'adjuvant de vitrification (fritte de verre) choisi pour ce procédé est un verre aluminoborosilicaté particulièrement riche en alcalins et en alcalino-terreux afin de limiter sa température de fusion (1100 °C dans le cas présent) pour réduire les risques de volatilisation du césium et avoir une fonte verrière très réactive vis-à-vis des composés réfractaires présents dans le déchet. Au sein du projet DEM'N'MELT, ces travaux de thèse ont un objectif double. Il s'agit tout d'abord **d'étudier l'incorporation de déchets de démantèlement dans la fritte de verre, sachant que ces déchets peuvent avoir une composition variable. Le deuxième objectif est de comprendre au moyen d'une approche structurale et microstructurale, les mécanismes d'incorporation des éléments du déchet susceptibles d'être à l'origine de phénomènes de**

**séparation de phase et/ou de cristallisation et donc de conduire à une matrice de confinement hétérogène.**

Ainsi ce travail de thèse a été organisé suivant deux grands axes d'étude :

- Le premier axe a consisté à **étudier un système dit complexe refermant 11 oxydes, très proche du système industriel de l'usine UP1 de Marcoule. Le premier objectif consistait à étudier l'incorporation d'un déchet de composition variable dans la matrice vitreuse. Le deuxième était de déterminer les espèces présentes dans les déchets qui peuvent causer des hétérogénéités dans la matrice vitreuse suite à des phénomènes de séparation de phase et/ou de cristallisation dans la fonte à 1100 °C ou au cours de son refroidissement.** Les verres obtenus ont été analysés en termes de microstructure (dispersion, nature et structure des hétérogénéités) afin de déterminer l'impact de la variation des concentrations relatives des oxydes du déchet sur leur solubilité dans le verre.
- Le deuxième axe a consisté à étudier de façon plus poussée, au moyen d'une approche à la fois structurale et microstructurale, **dans un système simplifié à 6 ou 7 oxydes dérivé du système complexe précédent, l'incorporation des oxydes  $P_2O_5$  et  $MoO_3$**  ayant conduit à de la séparation de phases et de la cristallisation au sein du système complexe. L'impact de ces deux oxydes a d'abord été étudié séparément puis simultanément car dans le déchet industriel ils pourraient coexister en quantités importantes.

### **Etude de l'incorporation du déchet dans un système complexe proche du système industriel**

L'objectif de cette partie était **d'étudier l'incorporation du déchet de démantèlement dans l'adjuvant de vitrification et d'en déterminer les éléments qui peuvent conduire à des séparations de phase ou des cristallisations, sachant que ce déchet peut avoir une composition variable.**

Dans le cadre de ce premier axe de la thèse, trois séries d'échantillons ont été préparées. Ceux-ci ont été caractérisés après fusion-trempe à 1100 °C et refroidissement lent à 1 °C.min<sup>-1</sup>. L'évolution de la tendance à la cristallisation de ces échantillons a été étudiée en fonction des changements de composition opérés, par DRX et MEB. Le choix de ces différentes séries se

## Conclusion générale

fonde sur la modification de deux paramètres : l'influence du taux global de déchet incorporé à la matrice vitreuse et l'influence de la variation de composition au sein du déchet pour un taux d'incorporation donné. Les trois séries réalisées correspondent à trois taux d'incorporation de déchets différents 10, 20 et 30 %mass avec respectivement 90, 80, 70 %mass de fritte de verre. La teneur de 10 %mass de déchet correspond au taux d'incorporation qui est envisagé pour le procédé industriel. Au sein de chacune de ces séries, en plus de la composition du déchet utilisée comme référence (renfermant  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  et  $Cs_2O$ , par ordre décroissant en teneur massique), d'autres compositions ont été préparées en modifiant la composition du déchet. Ceci a été réalisé en modifiant individuellement la teneur de certains oxydes du déchet. Soit ces oxydes ont été retirés totalement du déchet, soit ils ont été augmentés jusqu'à représenter 50 %mass du déchet.

Pour la première série, à 10 %mass de déchet, tous les oxydes ont vu leur teneur modifiée excepté  $B_2O_3$  (présent en très faible quantité et variant très peu en fonction des prélèvements dans le déchet réel) et  $Cs_2O$ , déjà augmenté d'un facteur 10 dans le déchet utilisé pour l'étude afin de faciliter sa détection. Ainsi, pour tous les autres oxydes du déchet (à savoir  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Al_2O_3$ ), leurs teneurs dans le déchet ont été tour à tour ramenées à 0 %mass ou portées à 50 %mass. Cette première étude a permis de mettre en évidence que **ce taux de déchet de 10 %mass, toutes les compositions conduisent à une fonte homogène à 1100 °C. Par ailleurs, toutes les compositions étudiées donnent un verre homogène après refroidissement lent, exceptée celle contenant 50 %mass de  $MoO_3$  dans le déchet.** Cette première série met ainsi en évidence que **le molybdène est le premier élément susceptible de conduire à de la séparation de phase et de la cristallisation.** A 50 %mass du déchet, il conduit à des hétérogénéités aussi bien après trempe (résultant vraisemblablement d'une démixtion très rapide du liquide au cours du refroidissement) qu'après refroidissement lent, avec cristallisation des phases  $Na_2MoO_4$  et  $CsLiMoO_4$ . Il apparaît donc que dans ce cas, **le césium, principale espèce radioactive du déchet peut s'incorporer dans des phases cristallisées formées au cours du refroidissement.**

Pour la série à 20 %mass de déchet, en plus de la composition du déchet de référence, seules les compositions à 50 %mass de  $ZrO_2$  et  $P_2O_5$  dans le déchet ont été préparées. Ces deux oxydes ont été choisis car les cations  $Zr^{6+}$  et  $P^{5+}$  ont une force de champ élevée et que ces oxydes ne sont présents que dans le déchet (avec  $MoO_3$  et  $Cs_2O$  mais  $MoO_3$  a déjà montré qu'il pouvait mener à de la séparation de phase et de la cristallisation dans la première série et  $Cs_2O$  a déjà été fortement augmenté dans le déchet de référence). **Cette seconde série met en évidence**

**qu'à 20 %mass, ni le déchet de référence ni une teneur élevée en  $ZrO_2$  ne conduisent à de la démixtion ou de la cristallisation. En revanche, le phosphore apparaît comme le deuxième élément limitant après le molybdène, conduisant à de la cristallisation (phases  $NaCaPO_4$  et  $NaLi_2PO_4$ ) à la fois après trempe et refroidissement lent.**

Enfin, pour la troisième série à 30 %mass de déchet, une seule composition a été étudiée en détail : celle du déchet de référence. A cette teneur, le matériau obtenu par trempe ou refroidissement contrôlé présente de la cristallisation de phases phosphates et molybdates. **A 30 %mass de déchet, la limite d'incorporation du déchet de référence a donc été dépassée.**

Ainsi, cette étude sur les compositions proches du déchet industriel a mis en évidence que **le déchet de référence peut être incorporé jusqu'à 20 %mass sans conduire à des phénomènes de séparation de phases ou de cristallisation.** A partir de 30 %mass de déchet, des cristallisations apparaissent à la fois dans l'échantillon trempé et dans celui refroidi lentement. On observe notamment la cristallisation de la phase  $CsLiMoO_4$  qui contient du césium et qui est soluble dans l'eau. Par ailleurs, en jouant sur la variabilité de composition des déchets, la phase  $CsLiMoO_4$  cristallise également à 10 %mass du déchet enrichi en  $MoO_3$  (50 %mass du déchet). Enfin,  **$MoO_3$  et  $P_2O_5$  apparaissent comme les deux oxydes du déchet les plus susceptibles de conduire à de la séparation de phases et de la cristallisation au sein de la matrice envisagée dans notre étude.**

### **Etude de l'incorporation du phosphore et du molybdène individuellement puis simultanément dans le système simplifié**

L'étude du système complexe, proche du système industriel a permis de mettre en évidence que  **$P_2O_5$  et  $MoO_3$  sont les deux oxydes les plus susceptibles de conduire à de la séparation de phases ou de la cristallisation.** Dans la deuxième partie de ce travail de thèse nous nous sommes focalisés sur l'incorporation de ces deux oxydes pris isolément puis conjointement dans une version simplifiée du verre de composition complexe étudié au cours de la première partie de nos travaux. Ce système simplifié, composé de 5 oxydes ( $SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 - CaO - Al_2O_3$ ) est dérivé de la composition complexe à 20 %mass du déchet de référence. Quatre séries d'échantillons ont été synthétisées et étudiées après fusion-trempe et refroidissement lent à  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'évolution de la tendance à la cristallisation de ces échantillons a été étudiée en fonction des changements de composition opérés, par DRX, MEB et MET. Des investigations

## Conclusion générale

structurales ont également été menées sur certains échantillons grâce aux spectroscopies Raman et RMN ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{31}\text{P}$  voire  $^{29}\text{Si}$ ).

La première série d'échantillons a permis **d'étudier l'incorporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le système simplifié**. Dans ce système, l'oxyde de phosphore a une **limite de solubilité** relativement faible : elle est comprise entre **2 et 4 %mol pour les échantillons trempés et inférieure à 2 %mol pour les échantillons refroidis lentement**. Au-dessus de cette limite, les phases qui cristallisent sont  **$\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$** . La limite de démixtion de la fonte à 1100 °C intervient quant à elle entre 10 et 12 %mol  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les études Raman et RMN ont montré que  $\text{P}_2\text{O}_5$  s'incorpore majoritairement sous forme **d'unités orthophosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  isolées**, ces unités isolées ayant des environnements proches dans le verre et dans la phase cristallisée  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Un deuxième type d'unités phosphates, minoritaire est observé, mais il n'a pas été possible de déterminer précisément sa nature. L'hypothèse retenue est que ces unités seraient des groupes pyrophosphates  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Du fait de cette incorporation majoritairement sous forme d'unités orthophosphates isolées avec des espèces cationiques voisines telles que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  pour compenser leur charge négative,  **$\text{P}_2\text{O}_5$  ne semble pas influencer de façon directe la structure du réseau silicaté**. Son influence serait plutôt indirecte avec une réorganisation du réseau (repolymérisation) causée par la diminution de la quantité d'oxydes alcalins et alcalino-terreux disponibles pour former des atomes d'oxygène non-pontants suite aux ajouts de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dans cette partie, nous avons également étudié en détail la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  qui cristallise dans nos échantillons et qui s'avère posséder une structure variable et complexe. Dans notre système, il est apparu que cette phase incorpore du calcium (en substitution partielle du sodium) et vraisemblablement de faibles teneurs en silicium (en substitution partielle du phosphore). Cela fait que son polymorphe  $\gamma$  haute température est stabilisé à température ambiante et que sa structure est modifiée. Enfin, pour compléter cette étude sur la première série de verres, l'influence de la valeur du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  sur la microstructure et la cristallisation des échantillons a été investiguée de manière exploratoire dans le but de voir si la réduction de ce ratio conduisait à une meilleure solubilisation du phosphore. L'étude des échantillons obtenus a cependant montré que, tout au moins qualitativement, il n'y a pas d'effet qui semble indiquer une diminution de la cristallisation des phases phosphatées avec la diminution du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ .

La deuxième série de verres, avec des teneurs croissantes en  $\text{MoO}_3$ , a permis d'étudier les mécanismes d'incorporation de  $\text{MoO}_3$  dans la matrice. L'étude a été dans ce cas moins détaillée que pour  $\text{P}_2\text{O}_5$  car l'incorporation  $\text{MoO}_3$  dans les verres (alumino)borosilicatés a déjà fait l'objet

## Conclusion générale

de nombreux travaux dans le domaine du nucléaire. Il apparaît que MoO<sub>3</sub> s'incorpore sous forme d'unités isolées MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. L'étude microstructurale a montré que la cristallisation significative de phases molybdates (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) intervient entre **2 et 3 %mol pour les échantillons trempés et entre 1 et 2 %mol pour les échantillons refroidis lentement**. L'ajout de MoO<sub>3</sub> provoque également l'apparition de phases silicatées de composition Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. **L'étude structurale a montré que, pour les teneurs de MoO<sub>3</sub> considérées, la structure du réseau vitreux n'était que très peu impactée** même s'il peut conduire à des cristallisations localisées de la phase Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Enfin, pour les deux dernières séries, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub> ont été introduits conjointement dans le verre afin de déterminer si des synergies positives ou négatives existant entre les deux éléments (en termes de solubilité) résultaient de leur coexistence dans les échantillons. Il est apparu que, de la même façon que lorsque P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub> sont ajoutés séparément, ceux-ci s'incorporent majoritairement sous la forme d'entités isolées PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En outre, **l'incorporation simultanée de ces deux oxydes diminue leur limite d'incorporation et augmente leur tendance à la séparation de phase et à la cristallisation. Les phases qui cristallisent sont des phases phosphates (sodiques ou sodocalciques) et molybdates (sodiques)**. Il n'y a donc pas de synergie positive entre ces deux éléments et donc pas de blocage de la mobilité des unités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ou MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. **La microstructure des échantillons est également fortement impactée par la coexistence de ces deux oxydes**, avec l'apparition de phases séparées (de taille supérieure à la centaine de microns), regroupant des cristaux de phosphates et de molybdates. Cela peut s'expliquer par le fait que ces deux éléments se retrouvent sous forme isolée dans les mêmes zones dépolymérisées du réseau silicaté riches en cations modificateurs (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>). Avec l'ajout de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MoO<sub>3</sub> ces zones s'élargissent exacerbant la tendance à la séparation de phase du liquide et devenant le siège privilégié de la cristallisation de phases phosphates et molybdates. Enfin, comme pour la série contenant uniquement P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'influence de la valeur du ratio Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la microstructure et la tendance cristallisation des échantillons a été investiguée de manière exploratoire pour une composition de verre renfermant à la fois du molybdène et du phosphore. Il semble que, dans ce cas, **la diminution du ratio Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tend à augmenter la tendance à la séparation de phase, qui dans le cas des échantillons refroidis lentement conduit à de la sédimentation de phases cristallisées phosphates et molybdates**.

D'un point de vue de l'application industrielle, les résultats de cette étude d'incorporation conjointe de P et Mo nous montrent qu'une attention particulière devra être portée aux déchets

contenant des quantités élevées à la fois de  $P_2O_5$  et de  $MoO_3$  car ils risquent de conduire à des phases séparées où cristalliseront des molybdates et des phosphates. De plus, tenter de réduire la teneur en  $Na_2O$  au profit de  $B_2O_3$  afin de diminuer la tendance à la cristallisation de phases phosphates ou molybdates riches en sodium tout en maintenant une température de fusion en accord avec le procédé ne conduit pas à faire disparaître les hétérogénéités au sein des verres.

## **Perspectives**

D'autres études peuvent être envisagées pour compléter et approfondir certains points abordés au cours de ce travail de thèse ou explorer de nouveaux sujets d'investigation.

Concernant les échantillons dits complexes, de composition proche du système industriel, le point qui pourrait être limitant pour l'application industrielle est l'incorporation de  $^{137}Cs$  dans les phases molybdates, notamment dans la phase  $CsLiMoO_4$  (riche en césium). Une étude plus approfondie pourrait être envisagée, en affinant la gamme de concentration de  $Cs_2O$  et  $MoO_3$  explorée. En effet, le taux de  $Cs_2O$  choisi dans notre étude a été volontairement augmenté (d'un facteur 10 dans le déchet de référence) afin de pouvoir mieux suivre son incorporation dans les différentes phases susceptibles de se former. Concernant  $MoO_3$ , dans cette étude la borne supérieure de concentration prise égale pour tous les oxydes (50 %mass de l'oxyde dans le déchet) surestime en réalité la borne supérieure de  $MoO_3$  réellement observée lors des prélèvements (30 %mass pour  $MoO_3$ ). L'étude de la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation du système avec des concentrations en  $Cs_2O$  et  $MoO_3$  plus proches de celles des conditions industrielles pourrait être menée.

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier l'incorporation dans la matrice vitreuse de déchets de composition variable prédéfinie et de se focaliser sur les oxydes ayant une solubilité limitée. Pour affiner la connaissance de ce nouveau type de matrice, une étude de sa durabilité pourrait s'avérer nécessaire.

Pour ce qui est de l'incorporation de  $P_2O_5$  dans le verre de composition simplifiée, l'étude a conduit à une compréhension globale des mécanismes mis en jeu. Cependant, certains points pourraient être approfondis. C'est notamment le cas des études structurales et plus particulièrement de la réalisation d'analyses RMN plus poussées de couplage P – P, P – B, P –

### *Conclusion générale*

Al ou P – Si pour déterminer s’il y a dans ces échantillons une part de  $P_2O_5$  qui se lie au réseau (liaisons P – O – Al, P – O – B ou P – O – Si).

Enfin, les séries mixtes de ce manuscrit mettent en évidence que la présence  $P_2O_5$  dans le verre n’améliore pas la solubilité de  $MoO_3$ , oxyde du déchet qui cristallise aux plus faibles teneurs. Il pourrait donc être envisagé de s’inspirer de certains résultats de la littérature pour tester d’autres pistes afin d’augmenter son incorporation. Par exemple, des oxydes de terres rares (comme  $Nd_2O_3$ ) ou d’oxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) semble améliorer son incorporation dans le verre. Ce type d’oxydes pourrait donc être ajoutés à la fritte de verre afin d’essayer d’augmenter sa solubilité.



## Annexes

<b>Annexe 1 : Modèle de Bray.....</b>	<b>255</b>
<b>Annexe 2 : Système <math>\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{M}'\text{O}</math> – domaine 2.....</b>	<b>260</b>
<b>Annexe 3 : Analyses des compositions chimiques.....</b>	<b>263</b>
<b>Annexe 4 : Thermogrammes ATD.....</b>	<b>268</b>
<b>Annexe 5 : Mise en évidence de la phase <math>\text{CsLiMoO}_4</math> pour l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub>.....</b>	<b>272</b>
<b>Annexe 6 : Quantification des phases présentes dans les échantillons hétérogènes et répartition des éléments entre ces phases.....</b>	<b>274</b>
<b>Annexe 7 : Modélisation par affinement Rietveld des diagrammes de rayons X des échantillons P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub>.....</b>	<b>282</b>
<b>Annexe 8 : Calcul de la quantité maximale de <math>\text{Na}_3\text{PO}_4</math> susceptible de cristalliser pour les compositions P4, P6, P8.....</b>	<b>287</b>
<b>Annexe 9 : DRX in situ de l'échantillon P6<sub>Tr</sub>.....</b>	<b>288</b>
<b>Annexe 10 : Etude structurale des verres résiduels P6<sub>VR</sub>, P8<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ, P6<sub>VR</sub>Ca5....</b>	<b>291</b>
<b>Annexe 11 : Compensateurs de charge nécessaires et en présence dans les échantillons des série Px, Mox, P6Mox et Mo3Px.....</b>	<b>301</b>
<b>Annexe 12 : Compléments aux analyses RMN des séries Px (Chapitre 4) et Mox (Chapitre 5).....</b>	<b>303</b>
<b>Annexe 13 : Analyse STEM-EDX de l'échantillon Mo3P2<sub>Tr</sub>.....</b>	<b>309</b>
<b>Annexe 14 : Etude de la série d'échantillons à 6 %mol de <math>\text{P}_2\text{O}_5</math> et à teneur variable en <math>\text{MoO}_3</math> – série P6Mox.....</b>	<b>311</b>



## Annexe 1

### Modèle de Bray

Dans cette annexe, les différents domaines du modèle de Bray sont explicités en détail. Les améliorations récentes sont également présentées. Les paragraphes I et II.A proviennent de la synthèse bibliographique effectuée par Isabelle Bardez [1] et des apports bibliographiques de Magali Magnin [2], Arnaud Quintas [3] et Nolwenn Chouard [4].

#### I. Modèle de Bray et al.

L'étude de la spéciation du bore dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  ainsi que la description de la structure borosilicatée ont été développées par Bray et al. [5–8]. Ce modèle, basé sur des études RMN du bore, décrit la structure du verre selon l'évolution de deux rapports (concentrations molaires) :  $R = [\text{Na}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$  et  $K = [\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ . Il est valable pour des verres où la teneur en bore est significative ( $K \leq 8$ ). Les différents domaines de composition présentés ici sont explicités sur la A1.2 (la fraction d'unités  $\text{BO}_4^-$  est notée  $N_4$  et définie telle que  $N_4 = \frac{[\text{BO}_4]}{[\text{BO}_3] + [\text{BO}_4]}$ ).

Dans ces domaines, différents types d'unités boratées ont été mis en évidence par RMN du bore, celles-ci sont regroupées sur la Figure A1.1.

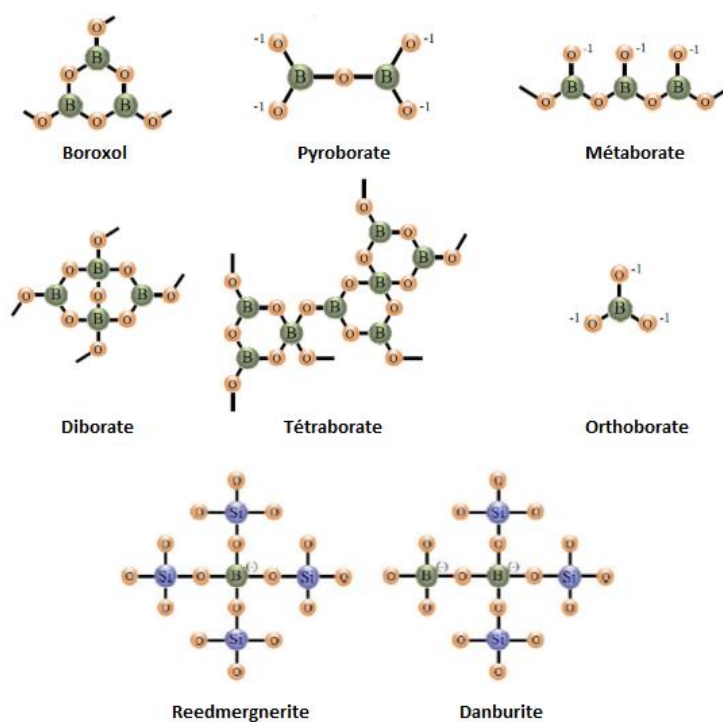


Figure A1.1 : Différentes unités borate présentes dans le ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  [2].

**Domaine A :** Lorsque  $R < 0,5$  (c'est-à-dire pour de faibles teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$ ) : Le réseau vitreux se compose de régions riches en bore et en sodium et de régions riches en silicium. Il n'y a pas de réaction entre  $\text{Na}_2\text{O}$  et le réseau silicaté. L'oxyde de sodium, en minorité par rapport à la quantité d'oxyde de bore, convertit les unités  $\text{BO}_3$  (seules entités du bore avant l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$ <sup>1</sup>) en unités  $\text{BO}_4$ . Cela augmente la réticulation du réseau boraté.  $N_4$  augmente linéairement par rapport à  $R$ . Dans ce domaine de composition, la présence de deux phases peut conduire à un phénomène de démixtion.

Pour  $R = 0,5$  il y a autant d'unités  $\text{BO}_3$  que  $\text{BO}_4$  et le réseau boraté alcalin est essentiellement constitué de groupements diborate, composés de deux groupes  $\text{BO}_3$  et de deux groupes  $\text{BO}_4$  (Figure A1.1).

**Domaine B :** Pour  $0,5 < R < 0,5 + K/16$ , la proportionnalité entre  $R$  et  $N_4$  est toujours vérifiée : l'oxyde de sodium continue à convertir les unités  $\text{BO}_3$  en unités  $\text{BO}_4$  et cela détruit progressivement les unités diborates. Les unités  $\text{BO}_4$  s'intègrent alors au réseau silicaté et forment les groupes reedmergnerite  $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$  (composés d'une entité  $\text{BO}_4$  entourée de quatre entités  $\text{SiO}_4$ , A1.1) en se liant à quatre entités  $\text{SiO}_4$ .

Pour  $R = R_{\text{max}} (= 0,5 + K/16)$ , la structure du verre est constituée de groupes reedmergnerite et diborate.  $N_4$  atteint son maximum, sa valeur dépend du taux de silice disponible pour former les groupes reedmergnerite, donc elle dépend aussi de  $K$ .

**Domaine C :** Pour  $0,5 + K/16 < R < 0,5 + K/4 (= R_{D1})$ , l'oxyde de sodium ajouté s'associe aux groupes reedmergnerite pour former des atomes d'oxygène non - pontants sur les entités  $\text{SiO}_4$ . La fraction  $N_4$  n'est pas affectée par cet ajout de sodium et reste constante à la valeur  $R_{\text{max}}$ .

**Domaine D :** Lorsque  $0,5 + K/4 (= R_{D1}) < R < 2 + K$  : l'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  supplémentaire détruit dans un premier temps les unités reedmergnerite puis les entités diborate pour former des entités pyroborate (dimères d'unités  $\text{BO}_3$  avec quatre atomes d'oxygène non - pontants). Ainsi,  $N_4$  diminue fortement, jusqu'à 0 pour  $R_{D3} = 2 + K$ . A ce stade le verre est constitué d'unités  $\text{BO}_3$  contenant des atomes d'oxygène non - pontants) et d'unités  $\text{SiO}_4$   $Q^2$  (verre très depolymérisé).

---

<sup>1</sup> Dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ , tout le bore est sous forme  $\text{BO}_3$  et la silice forme des unités  $\text{SiO}_4$ . Concernant la structure de ce système, les premiers modèles prédisaient une séparation de phase importante entre les réseaux boratés et silicatés, tandis que des études plus récentes ont mis en évidence la présence de liaisons B - O - Si et un important mélange entre les phases [11,18].

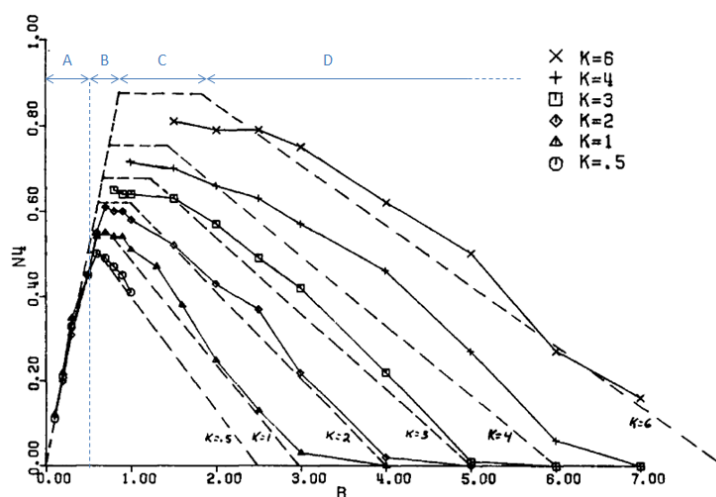


Figure A1.2 : Evolution de  $N_4$  en fonction de  $R$  et  $K$  dans le système ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  adapté de [7]. Les lignes pointillées représentent les prédictions du Modèle de Bray et les traits pleins représentent les points expérimentaux obtenus par Bray et al. par RMN du bore [5] [7]. Les lettres indiquées en haut de la figure (pour  $K = 6$ ) désignent les différents domaines de  $R$  explicités dans le texte.

## II. Améliorations et modifications du modèle de Bray et al.

### A. A partir des données expérimentales

Grâce à la spectroscopie Raman, la RMN  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{17}\text{O}$  [9], la RMN MAS du  $^{11}\text{B}$  et du  $^{29}\text{Si}$  [10] ou encore des mesures de RMN 3QMAS du  $^{11}\text{B}$  et de  $^{17}\text{O}$  [11,12] quelques améliorations et modifications ont été depuis apportées au modèle initial de Bray :

- Avant la frontière  $R = 0,5$  (à partir de  $R > 0,33$ ), il semble que les réseaux boratés et silicatés se mélangent partiellement en formant des unités danburite ( $\text{BO}_4$  (1B, 3 Si), Figure A1.1) et reedmergnerite (4 Si), Figure A1.2) [9,12]. Par ailleurs, dans ce domaine, deux types de contributions  $\text{BO}_3$  existent d'après les résultats de RMN 3QMAS  $^{11}\text{B}$  : des unités  $\text{BO}_3$  rassemblées en anneaux boroxols et des unités  $\text{BO}_3$  non localisées dans ces anneaux. Ce sont ces dernières qui sont préférentiellement converties en  $\text{BO}_4$  [12].
- Avant  $R_{\text{max}}$ , des atomes d'oxygène non-pontants sont formés au sein des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  non liés à des atomes de bore (c'est-à-dire avant le seuil prévu par le modèle de Bray) [9]. Par ailleurs, les travaux de Smedskjaer et al. montrent qu'une partie des toms d'oxygène non-pontants peuvent aussi se former sur les entités  $\text{BO}_3$  [10].
- Pour  $R_{\text{max}} < R < R_{D1}$ , la proportion d'unités  $\text{SiO}_4$   $Q^3$  liées à un ou deux atomes de bore serait négligeable d'après les résultats de RMN  $^{29}\text{Si}$ . Les atomes d'oxygène non - pontants seraient ainsi plutôt formés sur des  $\text{SiO}_4$  non liés à des atomes de bore, contrairement à ce qui est proposé par le modèle de Bray [9]. 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  $^{17}\text{O}$ , les réseaux silicatés et boratés seraient moins bien mélangés que ce que prédit le modèle [11].

### B. A partir de la dynamique moléculaire

Différents travaux de dynamique moléculaire ont été conduits pour décrire les systèmes borosilicatés [13–17]. Ils montrent que des atomes d'oxygène non-pontants se forment pour  $R < R_{\text{max}}$  [13–17]. Cela est cohérent avec les données expérimentales qui complètent le modèle de Bray et al. [9,10]. Cependant, d'après les travaux de dynamique moléculaire, le nombre d'atomes d'oxygène non-pontants serait supérieur sur les unités  $\text{BO}_3$  que sur les unités  $\text{SiO}_4$ , et ce sur tout le domaine de composition des verres du modèle de Bray [13–17].

## Références bibliographiques de l'Annexe 1

- [1] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2004. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001075/document>.
- [2] M. Magnin, Etudes des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2010. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/039/42039802.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/039/42039802.pdf).
- [3] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003519>.
- [4] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. [https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/644194/filename/ThA\\_se\\_CHOUARD\\_Pastel.pdf](https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/644194/filename/ThA_se_CHOUARD_Pastel.pdf).
- [5] Y.H. Yun, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , *J. Non. Cryst. Solids.* 27 (1978) 363–380.
- [6] Y.H. Yun, S.A. Feller, P.J. Bray, Correction and addendum to “Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,” *J. Non. Cryst. Solids.* 33 (1979) 273–277.
- [7] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao,  $^{11}\text{B}$  NMR studies and structural modeling of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses of high soda content, *J. Non. Cryst. Solids.* 58 (1983) 1–16.
- [8] S.Z. Xiao, A discussion about the structural model of “Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,” *J. Non. Cryst. Solids.* 45 (1979) 29–38.

- [9] B.C. Bunker, Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures, *Phys. Chem. Glas.* 31 (1990) 30–40.
- [10] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y. Yue, Topological principles of borosilicate glass chemistry, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 12930–12946. <https://doi.org/10.1021/jp208796b>.
- [11] S. Wang, J.F. Stebbins, Multiple-quantum magic-angle spinning  $^{17}\text{O}$  NMR studies of borate, borosilicate, and boroaluminate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1519–1528.
- [12] L.S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 315 (2003) 239–255.
- [13] F. Pacaud, J.-M. Delaye, T. Charpentier, L. Cormier, M. Salanne, Structural study of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses from molecular simulations using a polarizable force field, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 161711.
- [14] B. Stevansson, Y. Yu, M. Edén, Structure-composition trends in multicomponent borosilicate-based glasses deduced from molecular dynamics simulations with improved B-O and P-O force fields, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 8192–8209. <https://doi.org/10.1039/c7cp08593a>.
- [15] M. Barlet, A. Kerrache, J.M. Delaye, C.L. Rountree,  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  density: A comparison of experiments, simulations and theory, *J. Non. Cryst. Solids.* 382 (2013) 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.09.022>.
- [16] L.H. Kieu, J.M. Delaye, L. Cormier, C. Stolz, Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 3313–3321.
- [17] H. Inoue, A. Masuno, Y. Watanabe, Modeling of the structure of sodium borosilicate glasses using pair potentials, *J. Phys. Chem. B.* 116 (2012) 12325–12331.
- [18] A. Soleilhavoup, J.M. Delaye, F. Angeli, D. Caurant, T. Charpentier, Contribution of first-principles calculations to multinuclear NMR analysis of borosilicate glasses, *Magn. Reson. Chem.* 48 (2010) S159–S170.

## Annexe 2

### Système $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--M}_2\text{O--M}'\text{O}$ – domaine 2

Cette annexe complémentaire du Chapitre 1 (§ 3.2.2) présente le domaine 2 de composition du système  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--M}_2\text{O--M}'\text{O}$  où des entités  $\text{SiO}_6$  se forment.

#### I. Spéciation du silicium

Ce deuxième domaine se caractérise par la formation d'unités  $\text{SiO}_6$  (comme c'était le cas pour le binaire  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$  pour de fortes teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) [1,2,3,4,5]. Pour le décrire, nous nous baserons sur l'étude de Hermansen et al. [3] où  $\text{SiO}_2$  est ajouté en quantités croissantes au binaire  $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ . La composition correspond à  $0,3 \text{ Na}_2\text{O} - 0,7 [y \text{ SiO}_2 - (1-y) \text{ P}_2\text{O}_5]$ . Dans cette étude, les unités  $\text{SiO}_6$  sont présentes pour  $y \leq 0,60$ , nous étudierons donc cette gamme de composition (Figure A2.1). A faible quantité de  $\text{SiO}_2$  (soit forte concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $y \leq 0,2$ ), le silicium se dilue dans la matrice sous forme d'unités  $\text{SiO}_6$ . Ainsi, dans un premier temps, plus la quantité de  $\text{SiO}_2$  augmente (et celle de  $\text{P}_2\text{O}_5$  diminue) plus le nombre d'unités  $\text{SiO}_6$  augmente. Ensuite, lorsque la quantité  $\text{SiO}_2$  continue d'augmenter (et celle de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de diminuer), des unités  $\text{SiO}_4$  apparaissent et la proportion d'unités  $\text{SiO}_6$  diminue jusqu'à devenir nulle pour  $y \approx 0,60$ .

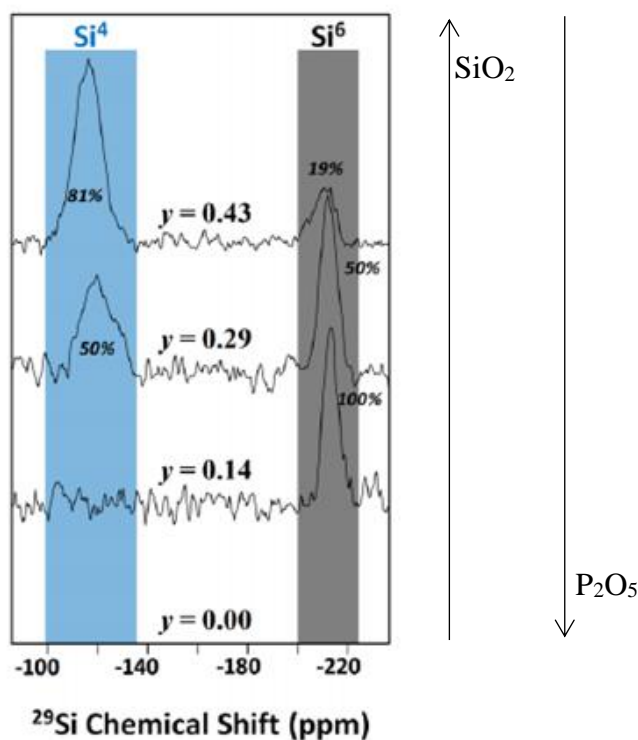


Figure A2.1 : Spectres RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  du système  $0,3 \text{ Na}_2\text{O} - 0,7 [y \text{ SiO}_2 - (1-y) \text{ P}_2\text{O}_5]$  avec  $y \leq 0,43$ . Les ratios des aires ( $\text{SiO}_4$  et  $\text{SiO}_6$ ) obtenues par déconvolution des spectres sont indiqués [3].



## II. Spéciation du phosphore

D'après les études d'Hermansen et al. [3], sur ce domaine le phosphore possède deux types d'environnement : il est sous forme d'unités  $P^2$  ou  $P^3$  (deux ou trois atomes d'oxygène pontants). Ces atomes d'oxygène pontants peuvent être impliqués dans les liaisons  $P - O - P$  ou  $P - O - Si$ . La variation de la proportion des unités  $P^2$  ou  $P^3$  est liée à celle des unités  $SiO_4$  et  $SiO_6$ . Pour  $y \leq 0,2$  (où la quantité d'unités  $SiO_6$  augmente), le nombre d'unités  $P^3$  augmente au détriment de celui de  $P^2$ . Pour  $0,2 \leq y \leq 0,6$  (où la proportion de  $SiO_6$  diminue et celle de  $SiO_4$  augmente), la proportion d'unités  $P^3$  diminue et le nombre d'unités  $P^2$  augmente.

## III. Influence de $P_2O_5$ sur la température de transition vitreuse

Les données sur l'évolution de la température de transition vitreuse proviennent également de l'étude d'Hermansen et al. [3] (Figure A2.2). Ces travaux mettent en évidence que la température de transition vitreuse n'évolue pas de façon monotone sur le domaine considéré dans cette partie b) (domaine 2 de la Figure 2 soit  $y \leq 0,6$ ). La variation de  $T_g$  peut être rapprochée de celle de la proportion d'unités  $SiO_6$ .  **$T_g$  présente un maximum qui correspond au maximum de la teneur en unités  $SiO_6$**  [3]. Ainsi, lorsque l'on ajoute  $SiO_2$  au binaire  $Na_2O - P_2O_5$  (pour  $y \leq 0,2$ ), le nombre d'octaèdres  $SiO_6$  augmente et  $T_g$  augmente également. Pour  $0,2 \leq y \leq 0,6$ , la proportion d'unités  $SiO_6$  diminue, ce qui se traduit par une diminution de  $T_g$ .

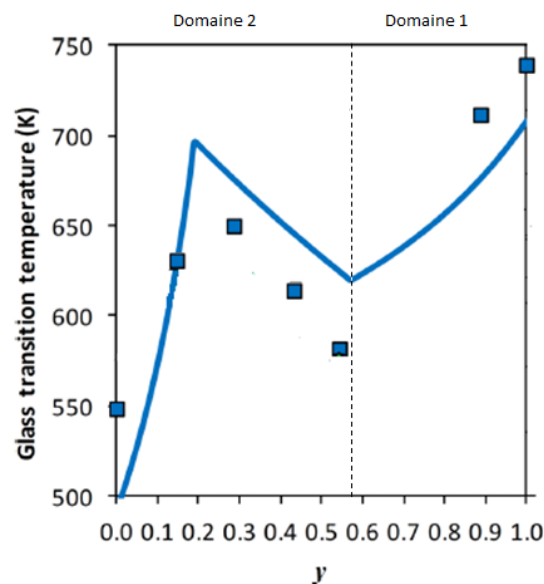


Figure A2.2 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de y (ratio  $[SiO_2] / [P_2O_5]$ ) dans le système  $0,3 Na_2O - 0,7 [y SiO_2 - (1 - y) P_2O_5]$ . Les carrés représentent les données expérimentales obtenues par DSC et la ligne pleine correspond à la modélisation de l'évolution de la transition vitreuse (adapté de [3]).

## Références bibliographiques de l'Annexe 2

- [1] R. Dupree, D. Holland, M.G. Mortuza, J.A. Collins, M.W.G. Lockyer, Magic angle spinning NMR of alkali phospho-alumino-silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 112 (1989) 111–119.
- [2] R. Dupree, D. Holland, M.G. Mortuza, M.W.G. Lockyer, A MAS NMR study of network - cation coordination in phosphosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 106 (1988) 403–407.
- [3] C. Hermansen, X. Guo, R.E. Youngman, J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, Y. Yue, Structure-topology-property correlations of sodium phosphosilicate glasses, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 064510.
- [4] H. Grussaute, Les dopants phosphates dans les verres silicatés, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 1998, <https://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/d8a0460e-2de0-40ec-a379-ac59594dbba6>.
- [5] D. Miyabe, M. Takahashi, Y. Tokuda, T. Yoko, T. Uchino, Structure and formation mechanism of six-fold coordinated silicon in phosphosilicate glasses, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 172202.

## Annexe 3

### Analyses des compositions chimiques

La grande majorité des échantillons trempés de ce manuscrit a été analysée par microsonde électronique ou MEB-EDX afin d'en vérifier la composition et de la comparer avec leurs compositions nominales. Les résultats de ces analyses sont présentés ici.

#### I. Compositions complexes (Chapitre 3)

Les compositions des échantillons trempés de la série 1 du Chapitre 3 ont été analysées par microsonde électronique. Tous ces verres sont homogènes sauf 10.Mo50<sub>Tr</sub>. Seul Li<sub>2</sub>O n'est pas détectable avec cette technique. Le zirconium et le phosphore, dont les signaux se superposent au MEB-EDX, sont distinguables en microsonde. 10 pointés ont été réalisés pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau A3.1. Pour chaque échantillon, les deux premières lignes correspondent à la composition analysée par microsonde en %mass et à l'écart type obtenu sur les 10 pointés. La troisième ligne, entre parenthèse, correspond à la composition nominale pour ce même échantillon. Les résultats sont globalement proches de ceux attendus. On remarque toutefois une sous-estimation systématique et significative de SiO<sub>2</sub> (2-4 %mass) et Na<sub>2</sub>O (< 1 %mass). Dans le cas de Na<sub>2</sub>O, ce résultat peut s'expliquer par une déplétion en sodium induite par le faisceau malgré le fait que l'on ait pris une fenêtre d'analyse large (30 µm × 30 µm). Pour SiO<sub>2</sub>, cette différence pourrait être due à la microsonde (problème de témoin ?), sachant que plusieurs compositions ont été synthétisées une deuxième fois et que les analyses ont donné des résultats semblables. Ces résultats se repercutent sur le total de la mesure, qui est inférieur de 2-4 %mass à celui attendu (on attend un total de 95,50 %mass car il y a 4,5 %mass de Li<sub>2</sub>O dans le système).

**Tableau A3.1 : Compositions analysées par microsonde électronique et composition théorique des échantillons trempés de la série 1 du Chapitre 3, en %mass. L'erreur correspond à l'écart-type sur la mesure. La composition théorique est donnée entre parenthèse.**

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Total
10.R <sub>Tr</sub>	42,75	8,43	20,94	5,29	2,60	5,93	2,22	2,18	0,85	0,63	91,81
	± 0,84	± 1,40	± 0,22	± 0,11	± 0,05	± 0,12	± 0,18	± 0,09	± 0,07	± 0,11	± 1,60
	(45,16)	(8,71)	(21,76)	(5,40)	(2,19)	(5,97)	(2,42)	(2,16)	(1,04)	(0,68)	(95,50)
10.Mo0 <sub>Tr</sub>	42,66	8,05	21,10	5,27	2,59	6,04	2,39	2,40	0,84	0,00	91,40
	± 0,54	± 1,15	± 0,21	± 0,09	± 0,07	± 0,11	± 0,26	± 0,11	± 0,04		± 1,65
	(45,31)	(8,72)	(21,81)	(5,40)	(2,22)	(6,01)	(2,60)	(2,32)	(1,12)	(0,00)	(95,50)

Annexes

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Total
10.Mo50 <sub>Tr</sub>	42,55	7,90	20,08	5,15	2,44	5,69	1,15	1,28	0,48	4,38	91,10
	± 0,62	± 1,57	± 0,39	± 0,13	± 0,06	± 0,08	± 0,15	± 0,09	± 0,10	± 0,40	± 2,04
	(44,25)	(8,63)	(21,48)	(5,40)	(2,011)	(5,71)	(1,30)	(1,16)	(0,56)	(5,00)	(95,50)
10.P0 <sub>Tr</sub>	43,89	8,70	21,20	5,21	2,70	6,08	2,97	0,00	0,94	0,78	92,47
	± 0,75	± 1,23	± 0,26	± 0,17	± 0,07	± 0,17	± 0,20		± 0,07	± 0,12	± 1,73
	(45,70)	(8,75)	(21,93)	(5,40)	(2,30)	(6,13)	(3,09)	(0,00)	(1,33)	(0,87)	(95,50)
10.P50 <sub>Tr</sub>	42,62	8,97	20,92	5,28	2,45	5,71	1,29	5,13	0,51	0,43	93,31
	± 0,47	± 1,76	± 0,22	± 0,16	± 0,04	± 0,09	± 0,12	± 0,22	± 0,09	± 0,18	± 1,71
	(44,45)	(8,65)	(21,54)	(5,40)	(2,05)	(5,77)	(1,56)	(5,00)	(0,63)	(0,43)	(95,50)
10.Zr0 <sub>Tr</sub>	41,86	8,35	21,54	5,35	2,78	6,23	0,00	2,92	1,18	0,86	91,07
	± 0,63	± 1,97	± 0,12	± 0,13	± 0,05	± 0,11		± 0,17	± 0,07	± 0,15	± 2,12
	(45,79)	(8,76)	(21,96)	(5,40)	(2,32)	(6,16)	(0,00)	(2,86)	(1,37)	(0,90)	(95,50)
10.Zr50 <sub>Tr</sub>	42,69	9,01	20,89	5,12	2,44	5,67	4,63	1,40	0,57	0,38	92,79
	± 0,80	± 1,55	± 0,25	± 0,12	± 0,06	± 0,14	± 0,20	± 0,14	± 0,08	± 0,18	± 1,72
	(44,49)	(8,65)	(22,55)	(5,40)	(2,06)	(5,78)	(5,00)	(1,43)	(0,67)	(0,45)	(95,50)
10.Fe0 <sub>Tr</sub>	43,02	8,05	20,83	5,18	2,62	5,32	2,30	2,34	0,87	0,77	91,31
	± 1,34	± 1,89	± 0,92	± 0,14	± 0,13	± 0,06	± 0,16	± 0,16	± 0,08	± 0,10	± 1,58
	(45,28)	(8,72)	(21,80)	(5,40)	(2,22)	(5,40)	(2,57)	(2,30)	(1,10)	(0,72)	(95,50)
10.Fe50 <sub>Tr</sub>	42,58	8,32	20,70	5,24	2,36	10,16	1,16	1,22	0,36	0,37	92,50
	± 0,92	± 1,15	± 0,23	± 0,18	± 0,09	± 0,08	± 0,14	± 0,08	± 0,06	± 0,10	± 1,43
	(44,24)	(8,63)	(21,48)	(5,40)	(2,01)	(10,40)	(1,28)	(1,15)	(0,55)	(0,36)	(95,50)
10.Si0 <sub>Tr</sub>	41,31	9,88	21,48	5,18	2,57	6,00	2,55	2,67	1,06	0,84	93,55
	± 0,72	± 1,95	± 0,25	± 0,13	± 0,09	± 0,14	± 0,15	± 0,14	± 0,09	± 0,21	± 1,87
	(43,20)	(8,75)	(21,91)	(5,40)	(2,29)	(6,11)	(3,01)	(2,69)	(1,29)	(0,84)	(95,50)
10.Si50 <sub>Tr</sub>	46,31	9,03	21,29	5,31	2,43	5,73	1,23	1,38	0,52	0,40	93,64
	± 0,76	± 1,32	± 0,29	± 0,18	± 0,09	± 0,14	± 0,18	± 0,09	± 0,05	± 0,12	± 1,61
	(48,20)	(8,67)	(21,53)	(5,40)	(2,05)	(5,76)	(1,51)	(1,35)	(0,65)	(0,42)	(95,50)
10.Na0 <sub>Tr</sub>	41,53	9,50	21,03	5,31	2,65	6,03	2,36	2,28	0,94	0,68	92,33
	± 0,56	± 2,24	± 0,33	± 0,13	± 0,08	± 0,09	± 0,15	± 0,07	± 0,10	± 0,11	± 2,47
	(45,29)	(8,72)	(21,15)	(5,40)	(2,22)	(6,01)	(2,58)	(2,31)	(1,11)	(0,72)	(95,50)
10.Na50 <sub>Tr</sub>	42,71	8,62	25,25	5,36	2,48	5,81	1,30	1,18	0,30	0,37	93,39
	± 0,59	± 1,12	± 0,36	± 0,10	± 0,06	± 0,08	± 0,09	± 0,08	± 0,05	± 0,11	± 1,74
	(44,25)	(8,63)	(26,15)	(5,40)	(2,01)	(5,71)	(1,29)	(1,15)	(0,55)	(0,36)	(95,50)

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Total
10.A10 <sub>Tr</sub>	43,98	9,55	21,00	5,11	2,13	5,94	2,11	2,28	0,87	0,68	93,64
	± 0,50	± 1,24	± 0,19	± 0,14	± 0,05	± 0,14	± 0,22	± 0,11	± 0,08	± 0,13	± 1,69
	(45,24)	(8,71)	(21,79)	(5,40)	(1,80)	(6,00)	(2,52)	(2,25)	(1,08)	(0,71)	(95,50)
10.A150 <sub>Tr</sub>	41,95	8,65	20,98	5,37	7,26	5,77	1,14	1,18	0,45	0,40	92,42
	± 0,79	± 1,53	± 0,11	± 0,10	± 0,13	± 0,14	± 0,10	± 0,08	± 0,04	± 0,10	± 1,36
	(44,22)	(8,63)	(21,47)	(5,40)	(6,80)	(5,70)	(1,26)	(1,13)	(0,54)	(0,35)	(95,50)

Les échantillons des séries 2 et 3 (4 compositions) du Chapitre 3 n'ont pas été analysés.

## II. Compositions simplifiées (Chapitre 4 et 5)

Certaines compositions des échantillons trempés des séries simplifiées ont été analysées par MEB-EDX. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le seul oxyde de ces compositions non détectable avec cette technique. Pour s'affranchir des erreurs dues au bouclage de l'analyse, les résultats de la quantification par MEB-EDX seront présentés normalisés à 100 %mass (donc en ne prenant pas en compte la teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, non détecté par MEB-EDX). Les analyses ont été réalisées avec au moins 3 pointés à × 1000 sur trois zones différentes. Pour chaque échantillon, les deux premières lignes correspondent à la composition analysée par MEB-EDX en %mass et l'écart type obtenu sur les 3 pointés. Tous les échantillons trempés des séries Mox, Mo3Px et P6Mox ont été analysés. Dans la série Px, tous les échantillons trempés ont été analysés mais les résultats pour P10<sub>Tr</sub> ne sont présentés ici. En effet, l'échantillon P10<sub>Tr</sub> est fortement cristallisé et séparé et donc les résultats obtenus varient très fortement d'une analyse à l'autre, donnant des résultats non reproductibles. Les verres résiduels P6<sub>VR</sub>, P8<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ et P6<sub>VR</sub>Ca5 ont également été analysés et les résultats sont présentés ici. Les analyses sont cohérentes avec les compositions nominales. Les compositions complémentaires, où le rapport Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est modifié, n'ont pas été analysées.

**Tableau A3.2 : Compositions analysées par MEB-EDX et composition théorique des échantillons trempés des Chapitres 4 et 5, en %mass. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas analysé au MEB-EDX, il n'est pas présenté dans ce tableau. Les compositions présentées ici sont normalisées à 100 %mass. La composition théorique est donnée entre parenthèse.**

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Total
I <sub>Tr</sub>	54,2	36,4	6,1	3,4	-	-	100,00
	± 0,1	± 0,2	± 0,1	± 0,1			
	(54,06)	(36,76)	(6,13)	(3,05)	-	-	(100,00)
P2 <sub>Tr</sub>	50,9	34,8	5,7	3,2	5,4	-	100,00
	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1		
	(51,41)	(34,96)	(5,83)	(2,90)	(4,90)	-	(100,00)

Annexes

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Total
P4 <sub>Tr</sub>	48,4	33,1	5,3	3,0	10,2	-	100,00
	± 0,3	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,5		
	(48,92)	(33,26)	(5,55)	(2,76)	(9,51)	-	(100,00)
P6 <sub>Tr</sub>	45,7	31,6	5,1	2,9	14,8	-	100,00
	± 0,1	± 0,2	± 0,1	± 0,1	± 0,2		
	(46,56)	(31,66)	(5,28)	(2,63)	(13,87)	-	(100,00)
P8 <sub>Tr</sub>	42,1	31,1	5,0	2,7	19,1	-	100,00
	± 0,6	± 0,2	± 0,1	± 0,1	± 0,4		
	(44,33)	(30,15)	(5,03)	(2,50)	(17,99)	-	(100,00)
Mo1 <sub>Tr</sub>	51,7	36,4	6,0	3,3	-	2,7	100,00
	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1		± 0,1	
	(52,70)	(35,83)	(5,98)	(2,97)	-	(2,52)	(100,00)
Mo2 <sub>Tr</sub>	50,3	35,5	5,8	3,2	-	5,2	100,00
	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1		± 0,1	
	(51,38)	(34,94)	(5,83)	(2,90)	-	(4,96)	(100,00)
Mo3 <sub>Tr</sub>	50,4	33,3	5,6	3,2	-	7,6	100,00
	± 0,1	± 0,2	± 0,1	± 0,1		± 0,1	
	(50,10)	(34,07)	(5,68)	(2,82)	-	(7,33)	(100,00)
Mo3P2 <sub>Tr</sub>	46,9	33,4	5,2	3,0	4,2	7,4	100,00
	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1		± 0,1	
	(47,68)	(32,42)	(5,41)	(2,69)	(4,68)	(7,13)	(100,00)
Mo3P4 <sub>Tr</sub>	44,7	31,7	5,1	2,8	8,6	7,1	100,00
	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	
	(45,39)	(30,86)	(5,15)	(2,56)	(9,11)	(6,93)	(100,00)
Mo3P6 <sub>Tr</sub> (=P6Mo3 <sub>Tr</sub> )	41,9	30,8	4,9	2,6	12,8	7,0	100,00
	± 0,4	± 0,3	± 0,2	± 0,1	± 0,1	± 0,2	
	(43,22)	(29,39)	(4,90)	(2,44)	(13,30)	(6,74)	(100,00)
Mo3P8 <sub>Tr</sub>	41,3	27,1	4,9	2,6	17,6	6,4	100,00
	± 0,1	± 0,5	± 0,6	± 0,1	± 0,8	± 0,8	
	(41,17)	(28,00)	(4,67)	(2,32)	(17,27)	(6,57)	(100,00)

Annexes

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Total
P6Mo1 <sub>Tr</sub>	43,9	31,5	5,2	2,7	14,3	2,3	100,00
	± 0,1	± 0,2	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	
	(45,42)	(30,88)	(5,15)	(2,56)	(13,67)	(2,31)	(100,00)
P6Mo2 <sub>Tr</sub>	42,9	30,8	5,0	2,7	14,1	4,7	100,00
	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1	
	(44,31)	(30,13)	(5,02)	(2,50)	(13,48)	(4,56)	(100,00)
P6 <sub>VR</sub>	63,8	26,4	2,6	4,3	2,9	-	100,00
	± 1,6	± 0,7	± 0,1	± 0,1	± 0,1		
	(64,58)	(26,27)	(2,65)	(3,92)	(2,58)	-	(100,00)
P6 <sub>VR</sub> CaØ	63,9	29,1	-	4,2	2,8	-	100,00
	± 0,1	± 0,1		± 0,1	± 0,1		
	(64,40)	(29,12)	-	(3,91)	(2,24)	-	(100,00)
P6 <sub>VR</sub> Ca5	65,4	23,7	5,0	4,2	1,7	-	100,00
	± 0,3	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,1		
	(64,76)	(23,40)	(5,32)	(3,93)	(2,58)	-	(100,00)
P8 <sub>VR</sub>	68,9	22,4	0,7	4,6	2,8	-	100,00
	± 0,4	± 0,1	± 0,1	± 0,1	± 0,2		
	(70,24)	(22,25)	(0,68)	(4,21)	(2,61)	-	(100,00)

## **Annexe 4**

### **Thermogrammes ATD**

Les thermogrammes ATD des différents échantillons étudiés dans ce manuscrit sont présentés dans cette Annexe.



Echantillons complexes (Chapitre 3) :

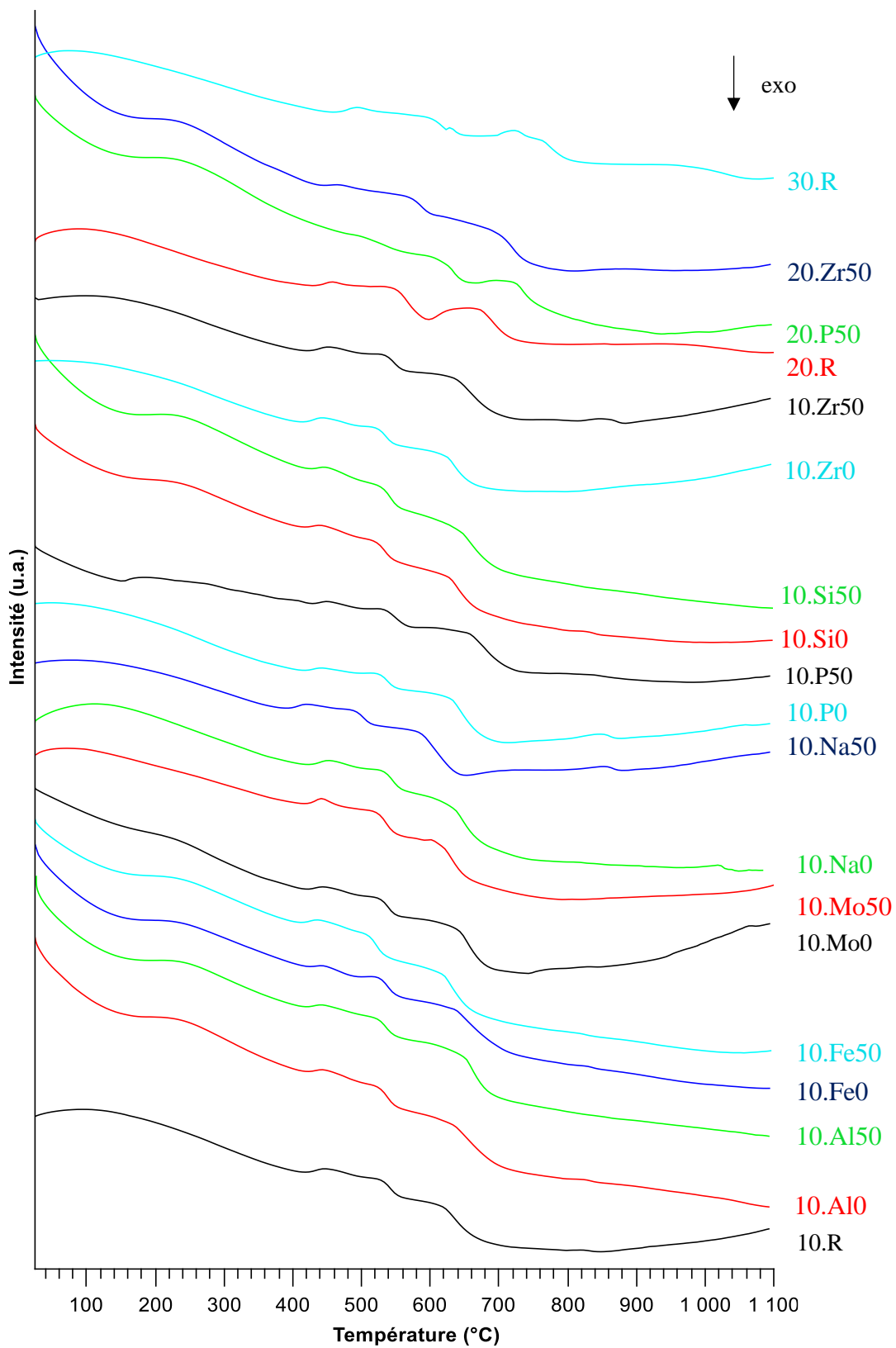


Figure A4.1 : Thermogrammes ATD des échantillons trempés du Chapitre 3.

Echantillons de la série Px (Chapitre 4) :

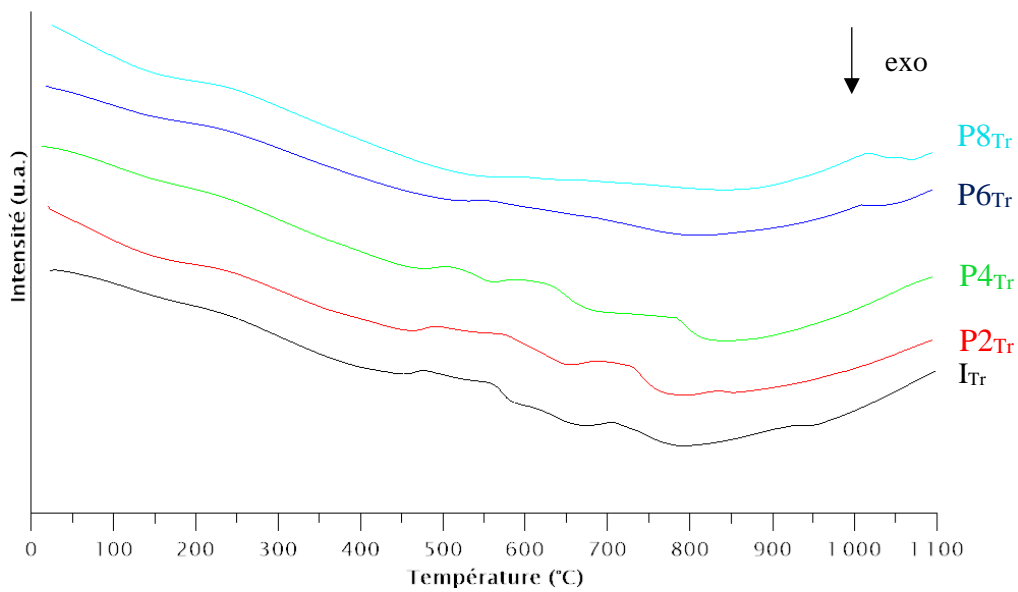


Figure A4.2 : Thermogrammes ATD des échantillons trempés I<sub>Tr</sub> à P8<sub>Tr</sub> (série Px, Chapitre 4).

Echantillons de la série Mox (Chapitre 5) :

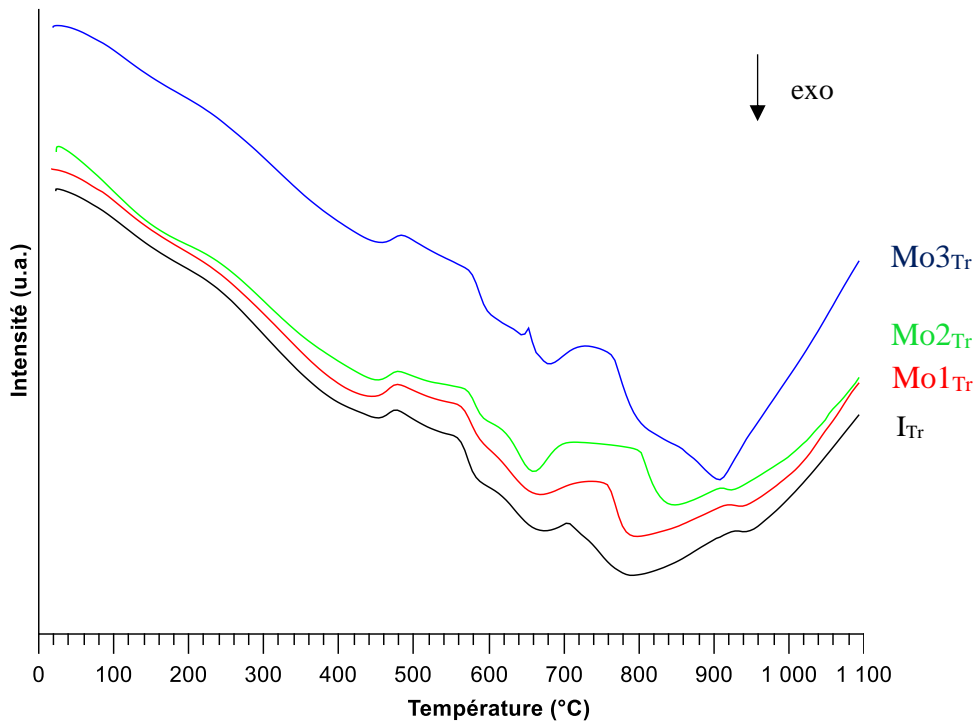


Figure A4.3 : Thermogrammes ATD des échantillons de la série Mox (Chapitre 5).

Echantillons des séries Mo<sub>3</sub>P<sub>x</sub> et P<sub>6</sub>Mo<sub>x</sub> (Chapitre 5) :

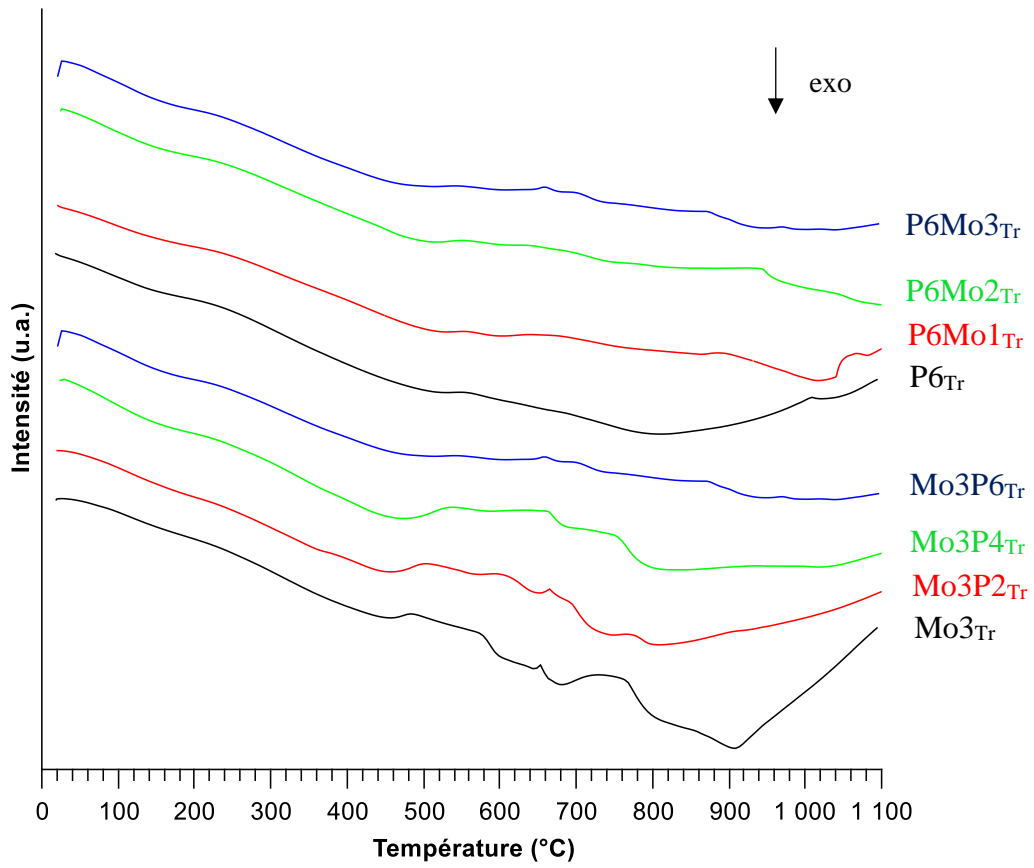


Figure A4.4 : Thermogrammes ATD des échantillons des séries Mo<sub>3</sub>P<sub>x</sub> et P<sub>6</sub>Mo<sub>x</sub> (Chapitre 5).

## Annexe 5

## Mise en évidence de la phase $\text{CsLiMoO}_4$ pour l'échantillon $10.\text{Mo}50_{\text{RL}}$

La Figure A5.1 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la phase blanche obtenue à la coulée après la première fusion de l'échantillon  $10.\text{Mo}50$ . Celui-ci permet de bien mettre en évidence la cristallisation de la phase  $\text{CsLiMoO}_4$  ( $\blacktriangle$ ).

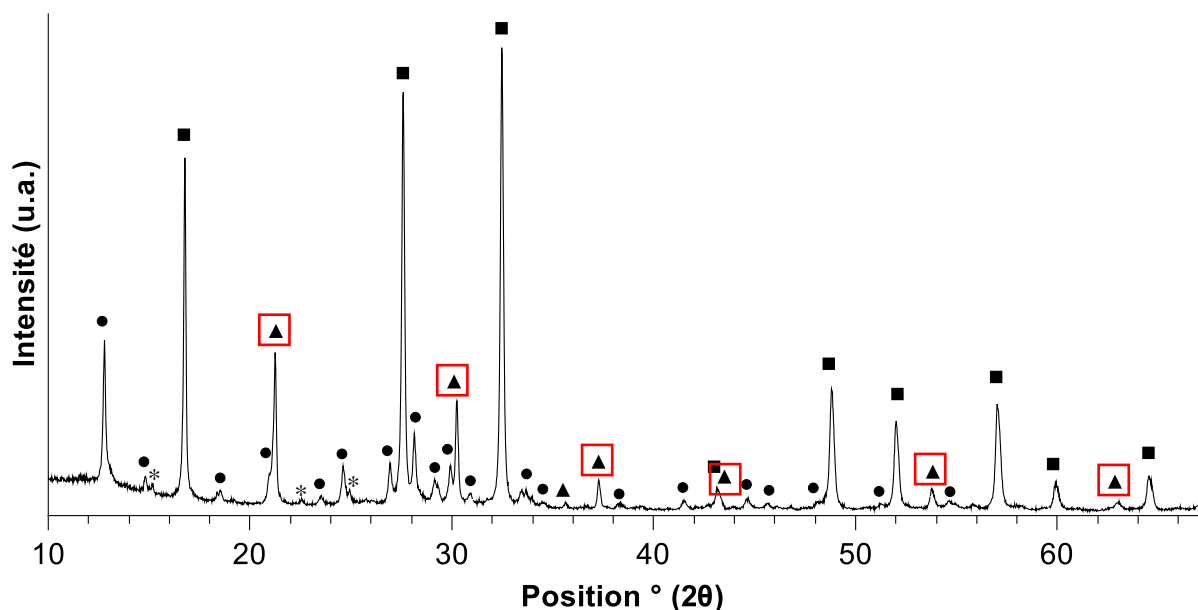


Figure A5.1 : diagramme de diffraction des rayons X de la phase blanche obtenue à la coulée après la première fusion de l'échantillon  $10.\text{Mo}50$ . ■ :  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  (00-012-0773), ● :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (00-034-0076), ▲ :  $\text{CsLiMoO}_4$  (00-038-1238), \* : pics non identifiés.

La Figure A5.2 est un cliché MEB de la base de l'échantillon  $10.\text{Mo}50_{\text{RL}}$  où est observée une zone hétérogène de grande dimension. La composition de la phase à contraste clair identifiée par microsonde comme  $\text{CsLiMoO}_4$  est présentée dans le Tableau A5.1 (moyenne sur 10 pointés) et est cohérente avec la composition théorique en  $\text{Cs}_2\text{O}$  et  $\text{MoO}_3$  de la phase stœchiométrique  $\text{CsLiMoO}_4$  (Tableau A5.2).

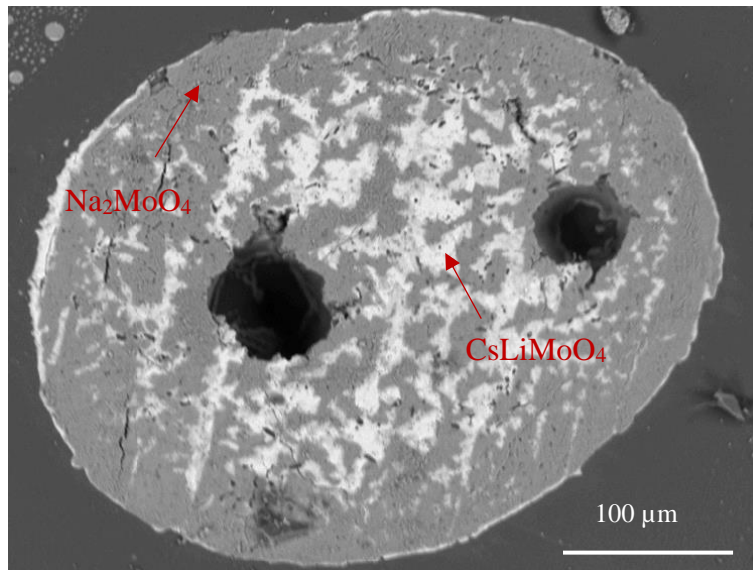


Figure A5.2 : Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface inférieure (base) de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> refroidi lentement depuis 1100 °C.

Tableau A5.1 : Composition de la phase identifiée comme CsLiMoO<sub>4</sub> sur la Figure A5.2 obtenue par microsonde (rappelons que le lithium n'est pas analysé par microsonde ce qui est en grande partie à l'origine du « bouclage » à 96 % seulement de la somme des oxydes).

		Na <sub>2</sub> O*	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Total
CsLiMoO <sub>4</sub>	%mass	2,05 ± 1,6	1,27 ± 0,8	<b>43,1 ± 1,3</b>	<b>50,0 ± 1,4</b>	96,42

\* La présence de Na<sub>2</sub>O et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut s'expliquer par l'analyse de faibles quantités d'autre phases. Ceci est appuyé par l'écart-type important sur les valeurs de ces deux éléments.

Tableau A5.2 : Composition massique théorique de CsLiMoO<sub>4</sub>.

		Cs <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O
CsLiMoO <sub>4</sub>	%mass	47	48	5

## Annexe 6

### Quantification des phases présentes dans les échantillons hétérogènes et répartition des éléments entre ces phases

Cette annexe détaille les calculs effectués pour quantifier les phases séparées (échantillon complexe 10.Mo50<sub>RL</sub>, Chapitre 3, § 3.1.3.2 et échantillons refroidis lentement de la série Px, Chapitre 4, § 3.3) et déterminer la répartition des éléments entre ces phases.

#### I. Relations utilisées pour la quantification des phases séparées et la répartition des éléments entre ces phases

La fraction massique d'une phase *i* dans un ensemble de *n* phases d'un échantillon se calcule à partir de la fraction volumique selon la formule :

Équation 1

$$fraction\ mass(i) = \frac{fraction\ vol(i) \times d(i)}{\sum_1^n fraction\ vol(i) \times d(i)}$$

avec *d*(*i*) : densité de la phase *i*, dans un ensemble *n* phases.

La fraction molaire d'une phase *i* dans un ensemble de *n* phases d'un échantillon se calcule à partir de la fraction massique selon la formule :

Équation 2

$$fraction\ mol(i) = \frac{fraction\ mass(i) / M(i)}{\sum_1^n fraction\ mass(i) / M(i)}$$

avec *M*(*i*) : masse molaire de la phase *i*, dans un ensemble *n* phases.

La fraction molaire de l'oxyde  $M_xO_y$  dans la phase *i* prise relativement à toutes les phases *n* se calcule à partir de la fraction molaire de  $M_xO_y$  dans la phase *i* et de la fraction molaire que représente cette phase *i* relativement aux *n* phases de l'échantillon selon :

**Équation 3**

$$\text{fraction mol } M_xO_y (i/Tot) = \text{fraction mol } M_xO_y (i) \times \text{fraction mol } (i)$$

Ainsi, connaissant la fraction molaire de l'oxyde  $M_xO_y$  dans la phase  $i$  relativement à toutes les phases  $n$ , on peut déterminer le pourcentage molaire de l'oxyde  $M_xO_y$  présent dans chacune des phases :

**Équation 4**

$$\%mol M_xO_y (\text{phase } i/Tot) = \frac{\text{fraction mol } M_xO_y (i/Tot)}{\sum_1^n \text{fraction mol } M_xO_y (i/Tot)}$$

Cela permet de déterminer la répartition de l'oxyde  $M_xO_y$  dans chacune des phases de l'échantillon.

Toutes ces équations combinées permettent d'obtenir la relation :

**Équation 5**

$$\%mol M_xO_y (\text{phase } i/Tot) = \frac{\text{fraction mol } M_xO_y (i) \times \frac{\text{fraction vol}(i) \times d(i)}{M(i)}}{\sum_1^n \text{fraction mol } M_xO_y (i) \times \frac{\text{fraction vol}(i) \times d(i)}{M(i)}}$$

## II. Application à la répartition du césium

Cette étude concerne les verres complexes renfermant du césium présentés dans le Chapitre 3. Dans ce cas, on considère deux phases. La première est la matrice vitreuse, la seconde correspond à l'ensemble des phases séparées sphériques, qui sera désignée comme la « phase séparée » dans la suite (Figure A6.1).

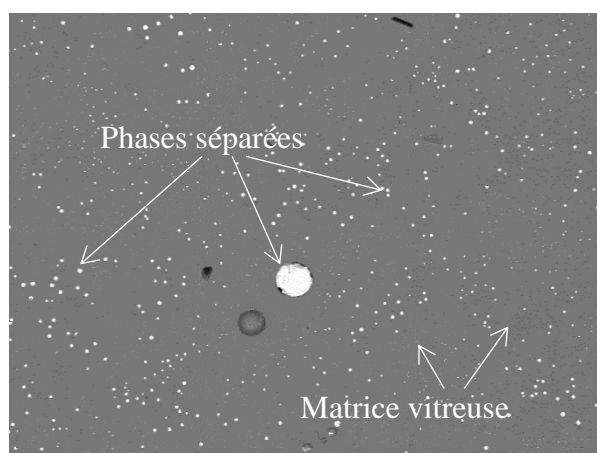


Figure A6.1 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> refroidi lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup>.

- Fractions molaires de Cs<sub>2</sub>O dans la matrice vitreuse et dans les phases séparées :

La composition de la matrice résiduelle a été analysée par microsonde sur un total de 9 pointés. La composition obtenue et les écarts-types associés sont présentés dans le Tableau A6.1.

Tableau A6.1 : Composition de la matrice vitreuse de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub> obtenue par microsonde.

	CaO	Cs <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O <sup>1</sup>
Masses molaires	56,077	281,809	159,687	61,979	60,083	101,961	69,617	141,943	123,222	143,957	29,879
%mass	5,59	0,308	5,89	20,7	46,2	2,49	8,29	1,18	1,43	3,47	4,43
Ecart type	0,18	0,061	0,25	0,76	0,46	0,04	0,84	0,10	0,16	0,37	1,67
%mol	6,32	0,0692	2,34	21,2	48,8	1,55	7,55	0,527	0,738	1,53	9,41

<sup>1</sup> La quantité massique de Li<sub>2</sub>O est déterminée par différence sachant qu'il s'agit du seul oxyde non détecté par microsonde dans notre cas.

**La concentration en Cs<sub>2</sub>O dans le verre résiduel est donc estimée à 0,308 ± 0,061 %mass.**

Par ailleurs, il convient de noter ici que la teneur analysée par microsonde en MoO<sub>3</sub> (1,53 %mol) est très élevée comparée à la valeur attendue. En effet, par analyse d'image, nous avons mis en évidence que la proportion de phase cristallisée correspondait en moyenne à 3 %mol (Chapitre 3, § 3.1.3.2). Sachant que dans les phases molybdates, MoO<sub>3</sub> équivaut à 50 %mol de la phase, il devrait donc y avoir, dans ces phases séparées l'équivalent de 1,5 %mol de MoO<sub>3</sub> et donc environ 0,7 %mol de MoO<sub>3</sub> dans la matrice résiduelle, vu que l'échantillon contient au départ 2,2 %mol de MoO<sub>3</sub>. Or, comme la valeur de MoO<sub>3</sub> dans la matrice résiduelle mesurée par microsonde est de 1,5 %mol, ce résultat suggère que les pointés réalisés en microsonde englobent une proportion importante de phases molybdates. Ceci est compréhensible sachant que la tension utilisée pour l'analyse (30 kV) implique un volume d'analyse important et qu'il existe des phases molybdates nanométriques dispersées dans la matrice vitreuse.



L'analyse EDX de la phase séparée est donnée ci-dessous :

**Tableau A6.2 : Composition moyenne de la phase séparée de l'échantillon 10.Mo50<sub>RL</sub>.**

	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> O	Total
Masses molaires	61,979	56,077	60,083	141,943	143,957	281,809	
%mass	25,1	0,404	0,426	1,02	66,9	2,70	96,5
Ecart type	0,4	0,111	0,138	0,03	1,8	0,24	2,1
%mol	45,0	0,800	0,787	0,799	51,6	1,07	100

**La concentration en Cs<sub>2</sub>O dans la phase séparée est donc estimée à 2,70 ± 0,24 %mass.**

La présence de SiO<sub>2</sub> (0,4 %mass) dans cette phase suggère que l'on sonde par cette analyse une très faible fraction de la matrice vitreuse, ou bien qu'une très faible quantité de SiO<sub>2</sub> s'intègre à ces phases séparées lors de la séparation de phase liquide-liquide. La présence de calcium (0,4 %mass CaO) dans cette phase peut être due au fait que, comme pour le silicium, on sonde la matrice ou alors qu'il y a une faible proportion de calcium qui intègre ces phases séparées. On remarque également que le total ne vaut pas 100 %mass. Cela peut s'expliquer par le fait que la surface des phases séparées n'est pas totalement lisse ou par un début d'hydratation des phases molybdates à l'air.

Ci-dessous sont présentées les différentes données prises pour calculer à partir de l'Equation 5 la répartition de Cs<sub>2</sub>O entre les phases séparées et la matrice vitreuse :

- Densités :

Pour la matrice vitreuse, la densité est estimée à 2,5. Cette estimation provient de la comparaison avec les données du CEA sur différents verres de composition proche.

Pour la phase séparée, la densité est prise égale à celle de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> cubique, soit 3,604. Au vu de la proportion très supérieure de cette phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> cubique comparée aux autres phases, notamment la phase CsLiMoO<sub>4</sub>, cette approximation n'impacte que très faiblement le résultat.

- Masses molaires :

La masse molaire de la matrice vitreuse est calculée à partir de la composition déterminée par microsonde présentée précédemment. Elle vaut 64 g.mol<sup>-1</sup>.

Pour la phase séparée, la masse molaire est prise égale à celle de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> soit 103 g.mol<sup>-1</sup>. Au vu de la proportion très supérieure de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> comparée aux autres phases, notamment la phase CsLiMoO<sub>4</sub>, cette approximation n'impacte que très faiblement le résultat.

- Fraction volumique de phase séparée :

L'analyse des clichés MEB/EDX a permis de mettre en évidence que la proportion surfacique cristallisée vaut  $3 \% \pm 1$ . L'erreur sur la mesure est importante, car l'échantillon présente des phases nanométriques dont la quantité peut être sous-estimée par analyse d'images MEB. La distribution des cristaux au sein des verres cristallisés étant homogène et isotrope, les fractions surfaciques ainsi déterminées sont supposées équivalentes aux fractions volumiques [1]. Ainsi, il y a environ  $3 \% \text{vol} \pm 1$  de phases séparées dans l'échantillon 10.Mo50 refroidi lentement.

- Résultats :

La **borne inférieure** de la proportion molaire de  $\text{Cs}_2\text{O}$  qui migre dans les phases molybdates est calculée pour

- la borne inférieure de proportion surfacique de phase cristallisée (qui correspond à la phase volumique cristallisée), soit 2 %,
- la borne inférieure de  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans la phase séparée soit 2,46 %mass soit 0,966 %mol,
- la borne supérieure de  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans la matrice soit 0,369 %mass soit 0,083 %mol.

$$\begin{aligned} \%mol \text{ Cs}_2\text{O} (\text{phase } 1/\text{Tot}) &= \frac{\text{fraction mol Cs}_2\text{O} (1) \times \frac{\text{fraction vol}(1) \times d(1)}{M(1)}}{\sum_1^2 \text{fraction mol Cs}_2\text{O} (j) \times \frac{\text{fraction vol}(j) \times d(j)}{M(j)}} \\ &= \frac{0,966 \times \frac{0,02 \times 3,6}{103}}{0,966 \times \frac{0,02 \times 3,6}{103} + 0,083 \cdot \frac{0,98 \times 2,5}{64}} = 17 \% \end{aligned}$$

**La proportion molaire qui migre dans les phases séparées molybdates vaut alors 17 %.**

La **borne supérieure** de la proportion molaire de  $\text{Cs}_2\text{O}$  qui migre dans les phases molybdates est calculée pour

- la borne supérieure de proportion surfacique de phase cristallisée (qui correspond à la phase volumique cristallisée), soit 4 %,
- la borne supérieure de  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans la phase séparée soit 2,94 %mass soit 1,16 %mol,
- la borne inférieure de  $\text{Cs}_2\text{O}$  dans la matrice soit 0,247 %mass soit 0,052 %mol.

$$\begin{aligned} \%mol \text{ Cs}_2\text{O} (\text{phase 1/Tot}) &= \frac{\text{fraction mol Cs}_2\text{O} (1) \times \frac{\text{fraction vol}(1) \times d(1)}{M(1)}}{\sum_1^2 \text{fraction mol Cs}_2\text{O} (j) \times \frac{\text{fraction vol}(j) \times d(j)}{M(j)}} \\ &= \frac{1,16 \times \frac{0,04 \times 3,6}{103}}{1,16 \times \frac{0,04 \times 3,6}{103} + 0,052 \times \frac{0,96 \times 2,5}{64}} = 45 \% \end{aligned}$$

**La proportion molaire qui migre dans les phases séparées molybdates vaut alors 45 %.**

### ***Bilans de matière***

La validité des calculs peut être vérifiée par des bilans de matières. En effet, il est possible de remonter à la quantité totale de  $\text{Cs}_2\text{O}$  calculée à partir des analyses expérimentales et de la comparer avec la quantité théorique totale de  $\text{Cs}_2\text{O}$ . La formule du bilan de matière pour un oxyde  $\text{M}_x\text{O}_y$  correspond à :

$$\begin{aligned} M_xO_y(\text{tot}) &= \text{fraction mol (ph. sep.)} \times \text{fraction mol } M_xO_y (\text{ph. sep.}) \\ &+ \text{fraction mol (mat. rés.)} \times \text{fraction mol } M_xO_y (\text{mat. rés.}) \end{aligned}$$

« Fraction mol (ph.sep.) » et « fraction mol (mat.rés.) » correspondent respectivement à la fraction molaire des phases séparées et de la matrice résiduelle dans l'ensemble {phases séparées + matrice résiduelle}. Elles sont déterminées par calcul comme explicité dans l'Équation 2 du paragraphe I de cette Annexe 3. Fraction mol  $\text{M}_x\text{O}_y$  (ph.sep.) et fraction mol  $\text{M}_x\text{O}_y$  (mat.rés.) correspondent à la proportion molaire de l'oxyde considéré au sein des phases séparées ou de la matrice résiduelle. Les valeurs proviennent des résultats des analyses microsonde et EDX convertis en mole. Le calcul est effectué en utilisant les valeurs moyennes de chacun des termes.

$$\text{Cs}_2\text{O}(\text{tot}) = 0,03 \times 1,07 + 0,97 \times 0,0692 = 0,1 \%mol$$

La quantité théorique de  $\text{Cs}_2\text{O}$  est de 0,126 %mol, l'ordre de grandeur est donc cohérent avec la valeur expérimentale. Pour vérifier la fiabilité du bilan de matière, ceux-ci ont également été réalisés pour  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , présents à la fois dans les phases séparées et dans la matrice résiduelle. Les calculs sont présentés ci-dessous :

$$\text{Na}_2\text{O}(\text{tot}) = 0,03 \times 45,0 + 0,97 \times 21,2 = 2.10^1 \%mol$$

$$\text{P}_2\text{O}_5(\text{tot}) = 0,03 \times 0,799 + 0,97 \times 0,527 = 0,5 \%mol$$

Sachant que la teneur théorique en Na<sub>2</sub>O et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont respectivement 22,15 %mol et 0,523 %mol, les résultats expérimentaux sont cohérents. Ainsi, il semble que la méthodologie et les valeurs prises pour les bilans de matière sont fiables.

Le bilan de matière a également été réalisé pour MoO<sub>3</sub>.

$$MoO_3(tot) = 0,03 \times 51,6 + 0,97 \times 1,53 = 3 \%mol$$

La quantité théorique de MoO<sub>3</sub> est de 2,22 %mol. Le résultat expérimental est donc supérieur à la valeur théorique. Cela s'explique par le fait que, comme expliqué précédemment, la teneur en MoO<sub>3</sub> dans la matrice résiduelle est surestimée car le volume analysé contient des phases molybdates nanométriques. Cette surévaluation n'est visible que dans le calcul du bilan de matière de MoO<sub>3</sub> car la différence de concentration de MoO<sub>3</sub> entre la matrice vitreuse et les phases séparées est la plus importante (51,6 %mol de MoO<sub>3</sub> dans les phases séparées, contre environ 0,7 %mol de MoO<sub>3</sub> dans la matrice vitreuse selon estimation explicitée précédemment). Englober des phases séparées en plus de la matrice vitreuse impacte significativement la teneur en MoO<sub>3</sub> pour la zone analysée, plus que pour les autres éléments.

### III. Bilans de matière pour les échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub>, P8<sub>RL</sub>

Le but de cette partie est de vérifier la validité des calculs effectués pour estimer la proportion de phase cristallisée des échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub>, P8<sub>RL</sub> (Chapitre 4, § 3.3). Pour cela des bilans de matière sont effectués afin de vérifier que la quantité totale de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculée à partir de la proportion de phase cristallisée est en accord avec la quantité théorique de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le matériau. Pour calculer ces bilans de matière, on utilise la méthodologie explicitée dans le paragraphe II de cette Annexe 3.

Les valeurs de fraction molaire de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les phases séparées sont prises égales à leur valeur théorique dans les phases Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> soit 25 %mol. Celles de la fraction molaire de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la matrice résiduelle ont été obtenues à partir de l'analyse EDX (conversion de masse à mole qui donne 0,96 %mol, 0,77 %mol et 0,95 %mol respectivement pour P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub>, P8<sub>RL</sub>). Les fractions molaires de chacune des phases sont calculées à partir des fractions massiques obtenues dans le Chapitre 4 (Tableau 3). Pour les calculer, l'Équation 2 est utilisée (avec les approximations décrites dans le Chapitre 4, § 3.3.2 et 3.3.3, à savoir que toutes les phases séparées sont considérées comme étant Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, de masse molaire 82 g.mol<sup>-1</sup>). La valeur de la masse molaire de la matrice vitreuse est calculée à partir des analyses EDX et vaut 63 g.mol<sup>-1</sup>.

Echantillon	Fraction molaire matrice	Fraction molaire phases séparées
P4 <sub>RL</sub>	0,86	0,14
P6 <sub>RL</sub>	0,79	0,21
P8 <sub>RL</sub>	0,70	0,30

Ainsi, les bilans de matière donnent :

- Pour P4<sub>RL</sub>,

$$P_2O_5(tot) = 0,14 \times 25 + 0,86 \times 0,96 = 4,3 \%mol$$

- Pour P6<sub>RL</sub>,

$$P_2O_5(tot) = 0,21 \times 25 + 0,79 \times 0,77 = 5,9 \%mol$$

- Pour P8<sub>RL</sub>,

$$P_2O_5(tot) = 0,30 \times 25 + 0,70 \times 0,95 = 8,2 \%mol$$

**Les résultats sont donc en accord avec les valeurs théoriques attendues** (4, 6 et 8 %mol respectivement pour P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub>, P8<sub>RL</sub>).

### Références bibliographiques de l'Annexe 6

- [1] X. Orhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme., Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1999.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/31/058/31058405.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/058/31058405.pdf)

## Annexe 7

### Modélisation par affinement Rietveld des diagrammes de rayons X des échantillons P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub>

Le but de cette Annexe est de présenter le modèle structural développé pour décrire la structure de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  et l'affinement Rietveld qui en découle afin de quantifier la cristallisation des échantillons trempés P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>. Ceci n'a pas été fait dans le cas de P10<sub>Tr</sub> car il fait apparaître d'autres phases ( $\text{NaCaPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) mal cristallisées. Pour les échantillons refroidis lentement, la méthode de quantification par analyse d'images MEB a été préférée à l'analyse Rietveld car ils possèdent des phases facilement observables au MEB et en cartographie EDX.

#### Description du modèle structural de $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$

Les modèles de la littérature concernant la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  ne permettent pas d'affiner les intensités des diagrammes de rayons X des échantillons P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub> de nos travaux (Chapitre 4, Figure 4). Nous avons donc adapté le modèle structural le plus simple de la littérature pour décrire la structure obtenue ici. Le modèle de Harrison et al. [1] est décrit dans le Tableau A7.1.

Tableau A7.1 : Modèle structural de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  d'après Harrison et al. [1].

Groupe d'espace : F m  $\bar{3}$  m (multiplicité générale = 192)

Atome	x	y	z	multiplicité	sof	Taux d'occupation
Na1	0,5	0,5	0,5	4	1	0,02083
Na2	0,25	0,25	0,25	8	1	0,04167
P	0	0	0	4	1	0,02083
O	0,1998	0	0	24	2/3	0,08337

Le taux d'occupation des sites correspond au taux d'occupation utilisé pour le programme Rietveld. Il est calculé selon la formule :

$$\text{Taux d'occupation} = \text{sof} \times \frac{M}{M_{\text{max}}}$$

où sof (site occupancy factor) correspond à la probabilité de trouver un atome dans le site considéré, M est la multiplicité du site considéré et M<sub>max</sub> la multiplicité de la position générale (192 ici).

Cependant, ce modèle ne fait intervenir qu'un seul atome d'oxygène, en position octaédrique. Les atomes d'oxygène formant des tétraèdres  $\text{PO}_4$  autour des atomes de phosphore, le modèle de Harrison et al. [1] ne peut pas décrire correctement la structure. C'est pourquoi, nous avons adapté ce modèle en y ajoutant un deuxième atome d'oxygène noté O2, situé en position générale. Le modèle de tétraèdre utilisé pour notre structure est présenté en Figure A7.1. L'atome d'oxygène O1 correspond à celui du modèle de Harrison et al [1]. Il se situe donc en position octaédrique et définit l'orientation du tétraèdre  $\text{PO}_4$ . Le deuxième atome, O2, sert à décrire les trois autres atomes d'oxygène du tétraèdre.

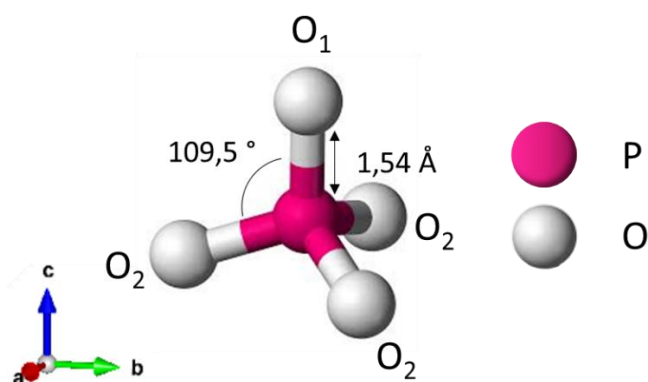


Figure A7.1 : Représentation du tétraèdre  $\text{PO}_4$  utilisé dans notre modèle structural de  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ .

Notre modèle structural est présenté dans le Tableau A7.2. Les atomes Na et P ont des positions identiques à celles du modèle de Harrison et le site de l'oxygène est dédoublé. L'atome O1 (0,1998, 0, 0) est situé sur une arête de la maille cubique, il a donc six positions équivalentes ( $\text{sof} = 1/6$ ). Sachant que sa multiplicité vaut 24, le taux d'occupation est égal à 0,02083 (cf formule ci-dessus). Le taux d'occupation de O2 se déduit de cette valeur car pour préserver la stœchiométrie de la maille, il faut respecter la relation  $\text{Occ}(\text{O1}+\text{O2}) = 4 \times \text{Occ}(\text{P})$ .

Tableau A7.2 : Modèle structural de la phase  $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$  développé dans ces travaux avant affinement Rietveld.

Atome	x	y	z	multiplicité	sof	Occupation
Na1	0,5	0,5	0,5	1	1	0,02083
Na2	0,25	0,25	0,25	1	1	0,04167
P	0	0	0	1	1	0,02083
O1	0,1998	0	0	24	1/6	0,02083
O2	x	y	z	192	0,06249	0,06249

Par ailleurs, dans ce modèle, la position de O2 est contrainte par deux paramètres : la longueur de la liaison P – O2 et la valeur de l'angle O1 – P – O2. La valeur de la liaison P – O2 est fixée à 1,54 Å (en accord avec la littérature [1]) et la tolérance donnée à l'affinement

s'exprime sous forme d'un écart-type de 0,001. De même, la valeur de l'angle O1 – P – O2 est fixée à 109,5 ° avec un écart type de 0,1.

### Résultats de l'affinement

Après affinement, la cohérence du modèle est tout d'abord vérifiée. Pour cela, on compare les valeurs de la longueur de liaison P – O2 et la valeur de l'angle O1 – P – O2 avec leurs valeurs théoriques (1,54 Å pour une liaison P – O et 109,5 ° pour l'angle O – P – O). La liaison P – O2 vaut 1,54 Å pour P6<sub>Tr</sub> et 1,56 Å pour P8<sub>Tr</sub> et l'angle O1 – P – O2 varie entre 101 et 112 ° pour P6<sub>Tr</sub> et entre 105 et 108 ° pour P8<sub>Tr</sub>, ce qui est en accord avec leurs valeurs théoriques.

Les structures obtenues pour la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans les échantillons P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub> sont présentées respectivement dans les Tableaux A7.3 et A7.4 (les données en gras correspondent à celles ayant été affinées).

Tableau A7.3 : Modèle structural de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> développé dans ces travaux après affinement Rietveld pour P6<sub>Tr</sub>.

Atome	x	y	z	Occupation
Na1	0,5	0,5	0,5	<b>0,01608</b>
Na2	0,25	0,25	0,25	0,04167
P	0	0	0	0,02083
O1	<b>0,20544</b>	0	0	0,02083
O2	<b>0,18754</b>	<b>-0,03751</b>	<b>0,07721</b>	0,06249

Tableau A7.4 : Modèle structural de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> développé dans ces travaux après affinement Rietveld pour P8<sub>Tr</sub>.

Atome	x	y	z	Occupation
Na1	0,5	0,5	0,5	<b>0,01593</b>
Na2	0,25	0,25	0,25	0,04167
P	0	0	0	0,02083
O1	<b>0,20552</b>	0	0	0,02083
O2	<b>0,19184</b>	<b>-0,05052</b>	<b>0,06615</b>	0,06249

En plus des positions des atomes O1 (coordonnée x) et O2 (x, y, z), le taux d'occupation de l'atome Na1 (position octaédrique) a également été affiné. En effet, comme cela est explicité dans le Chapitre 4 (§ 4), il semble que du calcium puisse se substituer au sodium au sein de cette phase. Deux atomes de sodium sont remplacés par un atome de calcium et une lacune. Les différents tests réalisés par affinement Rietveld ont montré que Na2 (site tétraédrique) occupe totalement son site tandis que le site octaédrique devient lacunaire. Ainsi, dans la



structure, la présence de Ca se manifeste par le site octaédrique un peu dépeuplé, et c'est pourquoi ce paramètre a été également affiné ici.

Enfin, pour les modèles structuraux de P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub>, les valeurs de  $B_{iso}$  sont élevées (entre 4 et 7) selon les atomes. Ces valeurs élevées traduisent un grand désordre isotropique (i.e. avec déplacement aléatoire des atomes dans toutes les directions de l'espace) de la structure, d'origine thermique mais aussi structurale. Cependant pour réellement affiner leur valeur, il faudrait enregistrer le diagramme sur une plage angulaire plus importante.

L'affinement du modèle avec ces paramètres donne les résultats suivants pour P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub> :

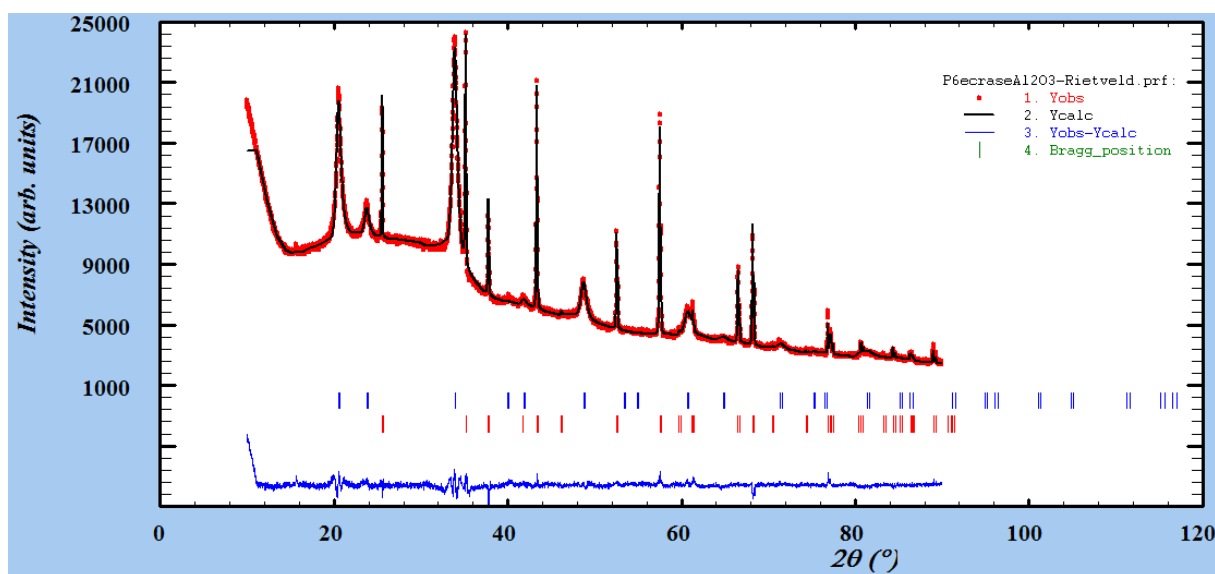


Figure A7.2 : Affinement Rietveld de l'échantillon P6<sub>Tr</sub> à partir de notre modèle structural. La courbe rouge correspond au diagramme observé, la courbe noire au diagramme modélisé et la bleue à la différence entre les deux. Les positions des pics de diffraction de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont représentées par des tirets bleus et ceux de la phase étalon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par des tirets rouges. Les valeurs de R<sub>Bragg</sub> (qui rend compte de l'accord entre le diagramme expérimental et le modèle structural pour chaque phase) valent 5,05 pour Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 6,87 pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

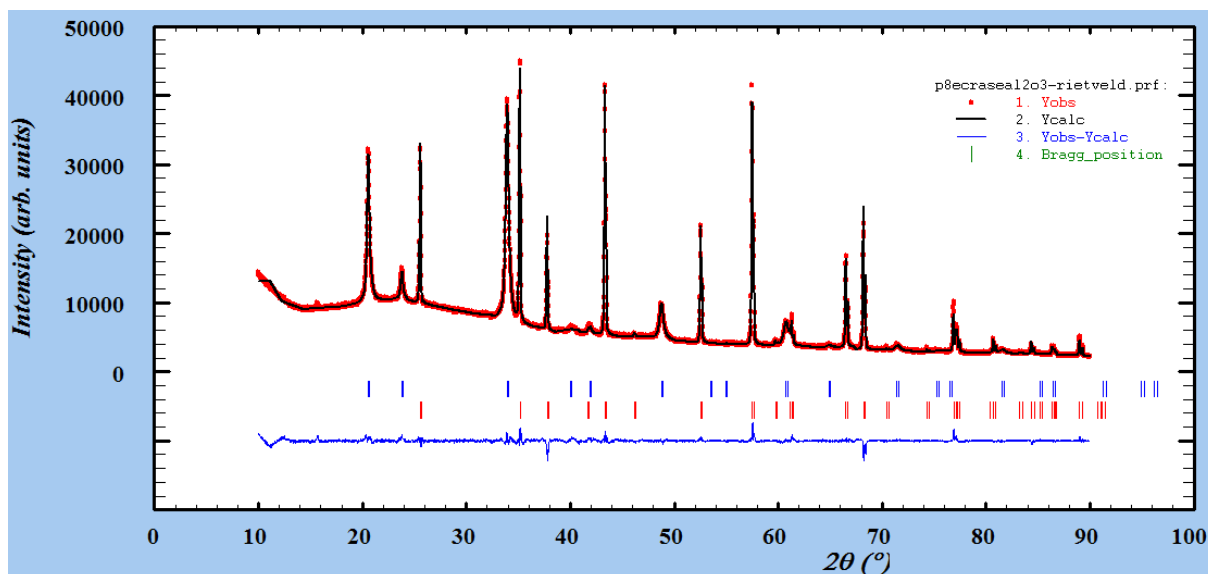


Figure A7.3 : Affinement Rietveld de l'échantillon P8<sub>Tr</sub> à partir de notre modèle structural. La courbe rouge correspond au diagramme observé, la courbe noire au diagramme modélisé et la bleue à la différence entre les deux. Les positions des pics de diffraction de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont représentées par des tirets bleus et ceux de la phase étalon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par des tirets rouges. Les valeurs de R<sub>Bragg</sub> (qui rend compte de l'accord entre le diagramme expérimental et le modèle structural pour chaque phase) valent 3,12 pour Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 4,46 pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les affinements obtenus pour P6<sub>Tr</sub> et P8<sub>Tr</sub> sont globalement corrects. Dans le cas de P6<sub>Tr</sub>, la forme très asymétrique des pics de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fait que le modèle ne suit pas parfaitement le diagramme expérimental. Pour les deux digrammes, il aurait fallu aller plus loin en plage angulaire pour améliorer l'affinement de l'étalon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ainsi, ce modèle permettra de donner une idée raisonnable de la proportion de la cristallisation dans le Chapitre 4 mais ne peut pas être utilisé pour en déterminer la valeur précise car on ne connaît pas la structure précise de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans nos échantillons (voir Chapitre 4, § 4, présence de Ca et probablement de Si dans la phase).

### Références bibliographiques de l'Annexe 7

[1] R. J. Harrison, A. Putnis, and W. Kockelmann, "Phase transition behaviour and equilibrium phase relations in the fast-ion conductor system Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 14, pp. 3252–3259, 2002.

## Annexe 8

### Calcul de la quantité maximale de $\text{Na}_3\text{PO}_4$ susceptible de cristalliser pour les compositions P4, P6, P8.

Cette annexe présente le calcul détaillé de la quantité maximale de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  susceptible de cristalliser en pourcentage massique pour les compositions P4, P6 et P8.

Dans la suite la dénomination  $M_xO_{y\text{crist}}$  correspond à la quantité (en %mol) de l'oxyde  $M_xO_y$  dans les phases cristallisées.

#### Pour la composition à 4 %mol de $\text{P}_2\text{O}_5$ (P4) :

Si tout  $\text{P}_2\text{O}_5$  conduit à la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  alors : %mol ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{crist}}$ ) = 4 %mol

Or, 1 mole de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  = 3/2 mole de  $\text{Na}_2\text{O}$  + 1/2 mole de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ainsi, %mol ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{crist}}$ ) =  $3 \times \text{\%mol}(\text{P}_2\text{O}_{5\text{crist}}) = 12$  %mol, sur un total de 32 %mol (voir Chapitre 2, Tableau 8), la proportion de  $\text{Na}_2\text{O}$  qui intervient dans la cristallisation correspond à 37,5 % (12/32) de la quantité totale de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Ainsi, %mass ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{crist}}$ ) correspond à 37,5 % de la quantité massique de  $\text{Na}_2\text{O}$  (déterminée par conversion en pourcentages massiques du Tableau 8, Chapitre 2) soit :

$$\text{\%mass}(\text{Na}_2\text{O}_{\text{crist}}) = 0,375 \times 30,5 = 11,4 \text{ \%mass}$$

Par ailleurs, si tout  $\text{P}_2\text{O}_5$  conduit à la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  alors %mass ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{crist}}$ ) = 8,7 %mass (valeur obtenue par conversion en pourcentages massiques du Tableau 8, Chapitre 2).

Ainsi, la **proportion massique maximale de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  susceptible de cristalliser** est 11,4 + 8,7 soit **20,1 %mass**.

#### Pour toutes les compositions :

Les calculs ont été réalisés selon la méthode présentée ci-dessus. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau A8.1.

**Tableau A8.1 : Calcul du pourcentage massique maximal de la phase  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  susceptible de cristalliser pour les compositions P4, P6 et P8.**

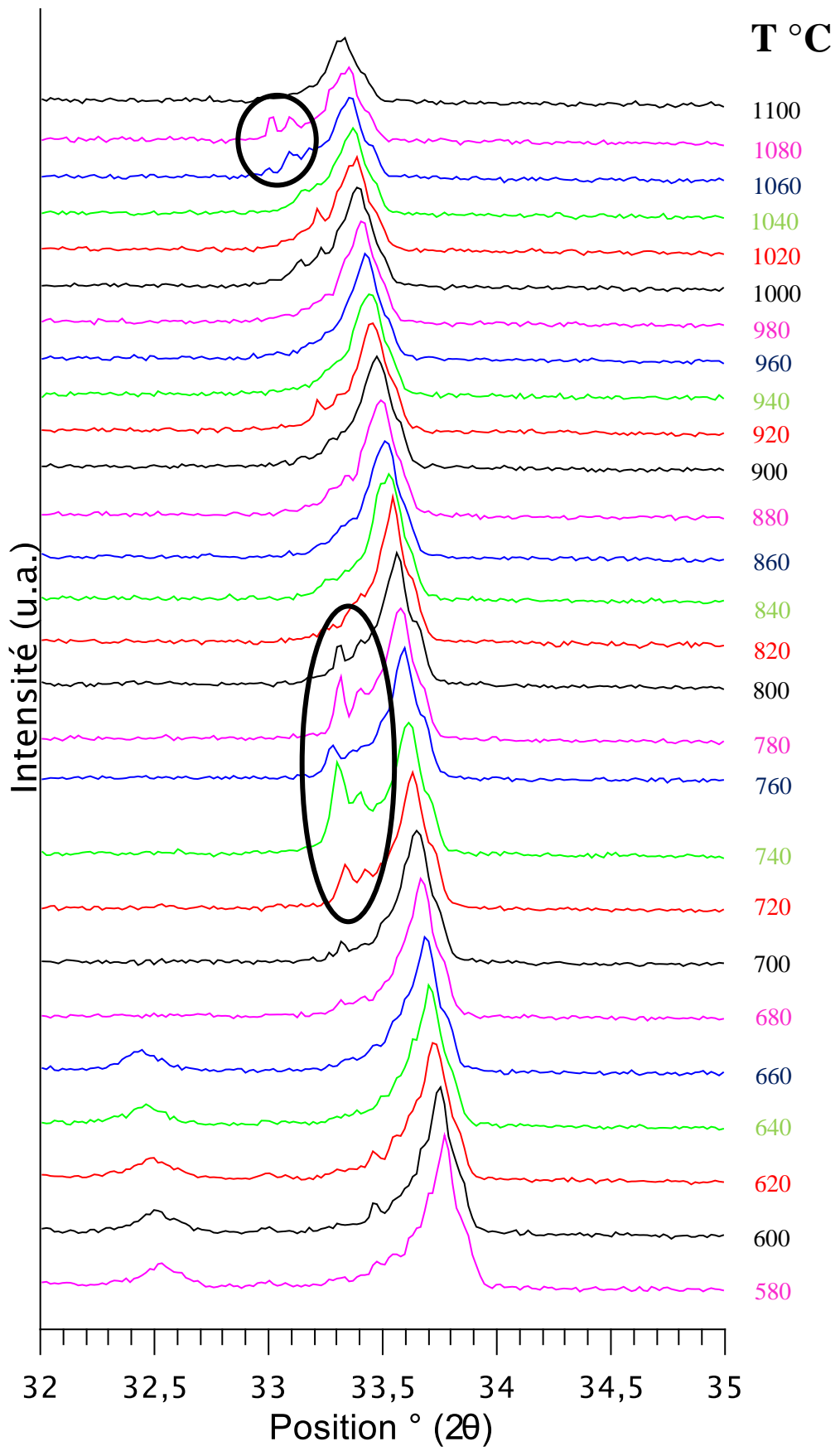
Echantillon	%mol max de $\text{Na}_2\text{O}$ cristallisé	%mass max de $\text{Na}_2\text{O}$ cristallisé	%mass max de $\text{P}_2\text{O}_5$ cristallisé	%mass max $\text{Na}_3\text{PO}_4$
P4	12,0	11,4	8,7	20,1
P6	18,0	16,7	12,8	29,5
P8	24,0	21,8	16,6	38,4

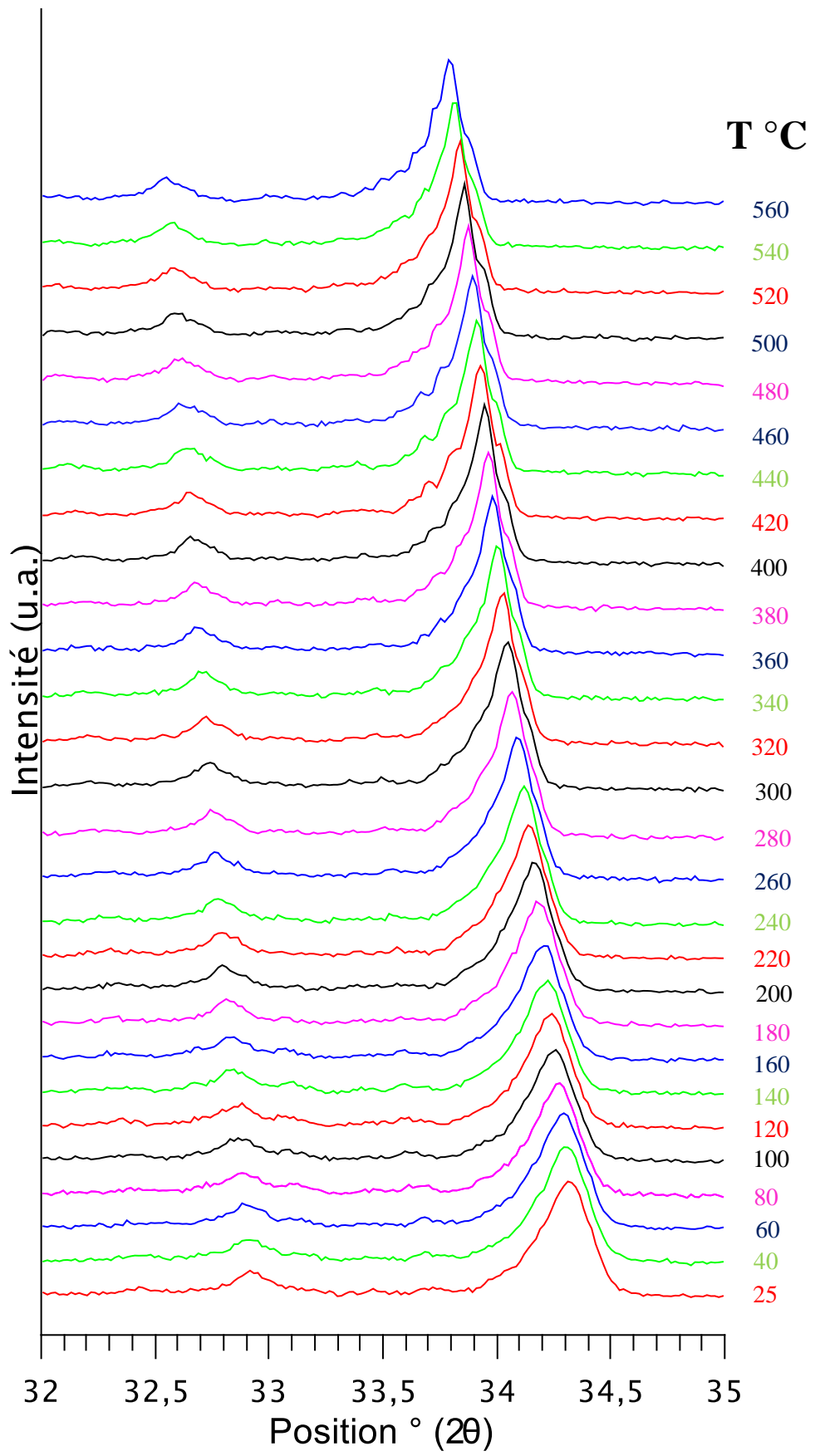
## Annexe 9

### DRX in situ de l'échantillon P6<sub>Tr</sub>

Dans le but d'obtenir des informations concernant la cristallisation de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> au cours du refroidissement du liquide depuis la fusion, des analyses de **DRX in situ** à haute température ont été réalisées pour l'échantillon P6<sub>Tr</sub>. Cet échantillon a été choisi car son équivalent refroidi lentement (P6<sub>RL</sub>) présente un dédoublement de tous les pics attribués à la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Celui-ci est chauffé à 1100 °C dans une coupelle de platine puis une descente en température de 1 °C.min<sup>-1</sup> est appliquée à l'échantillon. Tous les 20 °C, la descente en température est entrecoupée d'un diffractogramme de 5 minutes (voir Chapitre 2, § 3.2 pour les conditions d'acquisition du diffractogramme).

L'évolution des diagrammes de rayons X montre du pic principal de la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (situé vers  $2\theta \sim 34^\circ$ ) présentée ci-dessous montrent que le paramètre de maille diminue lorsque la température diminue (déplacement des raies de diffraction vers les grands angles). Par ailleurs, des pics secondaires apparaissent au pied du pic principal de la phase  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Des exemples de dédoublement ont été entourés sur les figures.





## Annexe 10

### Etude structurale des verres résiduels P6<sub>VR</sub>, P8<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ, P6<sub>VR</sub>Ca5

Les compositions des matrices vitreuses des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> ont été analysées par MEB-EDX et synthétisées afin d'étudier la structure du verre résiduel sans influence de cristallisation. Cependant, l'étude de ces verres résiduels (notés respectivement P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>) montre que les mécanismes d'incorporation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont différents entre le verre résiduel de P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> formé in situ par séparation de phase au cours du refroidissement lent des échantillons et les verres P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> synthétisés directement à partir de la composition des verres résiduels formés in situ. Ainsi, les verres P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> ne peuvent pas être utilisés pour décrire la structure des verres résiduels de P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>, c'est pourquoi leur analyse n'a pas été développée dans le corps du manuscrit mais elle est présentée ici en Annexe 10 (I et II).

L'influence de la teneur en CaO dans l'échantillon P6<sub>VR</sub> (où [CaO] = 2,6 % mol) a également été étudiée, avec un verre ne contenant pas de CaO (P6<sub>VR</sub>CaØ) et un autre pour laquelle la quantité de CaO est égale à 5,2 % mol (P6<sub>VR</sub>Ca5). Ces analyses sont présentées dans le III.

#### I. Composition des matrices vitreuses de P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub>, P8<sub>RL</sub>

La microstructure des échantillons P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> fait qu'il est possible par MEB-EDX de sonder uniquement la matrice vitreuse de ces échantillons, sans influence des phases séparées, afin d'en déterminer la composition chimique. Les résultats sont présentés dans le Chapitre 4, § 4.2.1 et sont repris dans le Tableau A10.1 (% mol).

**Tableau A10.1 : Composition analysée par MEB-EDX des matrices vitreuses des échantillons refroidis lentement P4<sub>RL</sub>, P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> (% mol).**

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Matrice vitreuse de P4 <sub>RL</sub>	55,20	9,54	27,67	4,63	1,98	0,96
Matrice vitreuse de P6 <sub>RL</sub>	59,38	11,70	23,41	2,61	2,12	0,77
Matrice vitreuse de P8 <sub>RL</sub>	63,50	13,14	19,49	0,66	2,24	0,94

\* La quantité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est déterminée par différence sachant qu'il s'agit du seul oxyde de ces échantillons non détectés par MEB-EDX

#### II. Etude structurale des échantillons P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>

A partir des compositions chimiques des matrices vitreuses des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> déterminées par MEB-EDX et présentées dans le Tableau A10.1, deux nouveaux verres ont été synthétisés. Ces verres correspondent aux matrices vitreuses des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>

sauf que la teneur en  $P_2O_5$  a été fixée à 1 % mol (Tableau A10.2). Ce sont des verres trempés (écrasés sous marteau pilon). Ces deux nouveaux verres seront appelés verres résiduels de  $P6_{RL}$  et  $P8_{RL}$  et seront notés respectivement  $P6_{VR}$  et  $P8_{VR}$ . Leurs compositions nominales sont présentées dans le Tableau A10.2.

**Tableau A10.2 : Compositions nominales des échantillons trempés  $P6_{VR}$  et  $P8_{VR}$  (%mol).**

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$P6_{VR}$	59,24	11,68	<b>23,36</b>	<b>2,61</b>	2,12	1,00
$P8_{VR}$	63,47	13,14	<b>19,49</b>	<b>0,66</b>	2,24	1,00

### **A. Comparaison par spectroscopie Raman des échantillons $P6_{VR}$ , $P8_{VR}$ et la matrice vitreuse de l'échantillon $P6_{RL}$**

#### 1. Comparaison des spectres Raman de $P6_{VR}$ et la matrice vitreuse de $P6_{RL}$

La Figure A10.1 compare le spectre Raman de la matrice englobant les phases séparées de l'échantillon  $P6_{RL}$  (Chapitre 4, Figure 8 (e,f)) et celui de  $P6_{VR}$ , échantillon qui correspond à la composition du verre résiduel de  $P6_{RL}$  mais préparé indépendamment. Sachant que les compositions de  $P6_{VR}$  et de la matrice vitreuse de  $P6_{RL}$  sont proches, on aurait pu s'attendre à ce que les spectres soient identiques (à la vitesse de refroidissement près car l'échantillon  $P6_{VR}$  a été trempé). Ce qu'il convient d'observer ici sur les spectres est la différence concernant les unités isolées  $PO_4^{3-}$  (bande principale à  $939\text{ cm}^{-1}$ ).  $P6_{VR}$  contient une quantité beaucoup plus faible d'unités isolées  $PO_4^{3-}$  comparé à la matrice vitreuse de  $P6_{RL}$ . Sachant que les analyses de la matrice vitreuse de  $P6_{RL}$  sont reproductibles et fiables (zone homogène d'analyse Raman d'au moins une centaine de  $\mu\text{m}^2$ ), il apparaît que l'incorporation du phosphore dans la matrice est différente entre  $P6_{VR}$  et la matrice résiduelle de  $P6_{RL}$  : le mécanisme d'incorporation du phosphore dans la matrice vitreuse de  $P6_{RL}$  (avec au départ 6 % mol de  $P_2O_5$  qui donne une phase séparée cristallisée et une matrice vitreuse) comparé à un verre de composition correspondant à la matrice et où la quantité initiale de  $P_2O_5$  est de 1 % mol ( $P6_{VR}$ ) ne sont donc pas équivalents. Ainsi, les analyses Raman et RMN de  $P6_{VR}$  et  $P8_{VR}$  ne seront pas considérées comme décrivant la matrice résiduelle de  $P6_{RL}$  et  $P8_{RL}$  mais donneront de nouveaux éléments pour l'interprétation structurale de la série Px. Un dernier point peut être discuté : si le phosphore ne s'intègre pas sous forme d'unités isolées, celui-ci s'intègre donc sous une autre forme. Cette comparaison Raman ne permet cependant pas de déterminer sous quelle forme car on n'observe pas d'excès d'intensité du spectre de  $P6_{VR}$  comparé à celui de la matrice vitreuse de  $P6_{RL}$  (hormis la bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est attribué aux unités  $BO_3$ . Le fait qu'il y a plus de  $BO_3$  pour les VR est confirmé par analyse RMN, attribué à un effet de trempe et donc pas en lien avec l'incorporation de  $P_2O_5$ ).



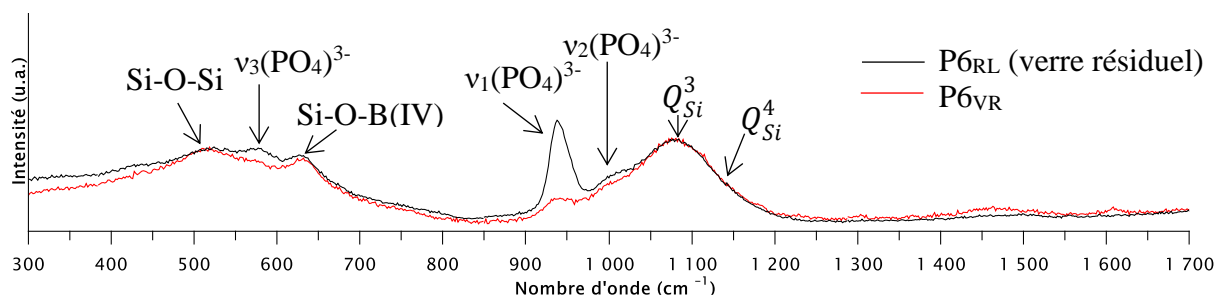


Figure A10.1 : Spectres Raman de la matrice vitreuse de P6<sub>RL</sub> refroidie lentement à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100°C et de l'échantillon P6<sub>VR</sub> obtenu après trempe du liquide en fusion à 1100°C.

## 2. Comparaison des spectres Raman de P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>

Les analyses Raman de P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> sont présentées en Figure A10.2. Les deux échantillons possèdent la même quantité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soit 1 %mol et diffèrent notamment par le taux d'alcalins et alcalino-terreux (Tableau A10.1). Dans le cas de P8<sub>VR</sub>, le signal à 940 cm<sup>-1</sup> relatif aux unités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> est encore moins intense que pour P6<sub>VR</sub>, il y a donc dans ce cas une proportion encore plus faible d'unités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> isolées. P8<sub>VR</sub> est également marqué par une polymérisation du réseau plus importante, visible notamment par la plus forte intensité à 1100 cm<sup>-1</sup> et par l'intensité plus importante de la bande à 500 comparée à celle à 1100 cm<sup>-1</sup>. Ceci s'explique par le fait que sa composition initiale est plus pauvre en Na<sub>2</sub>O et CaO et corrélativement plus riche en SiO<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

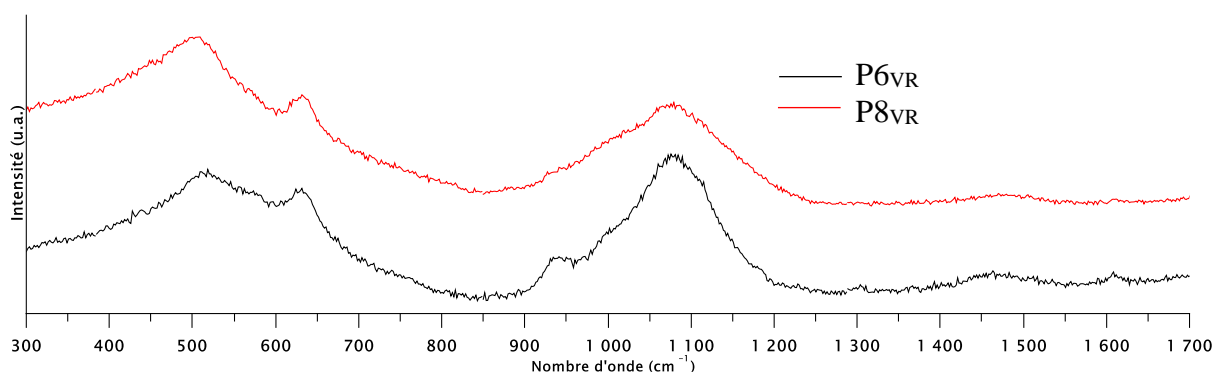


Figure A10.2 : Spectres Raman des échantillons P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100°C.

Ces deux compositions nous montrent donc l'influence de la teneur en oxydes alcalins et alcalino-terreux. Plus la quantité totale Na<sub>2</sub>O + CaO diminue, moins on trouve d'unités orthophosphates isolées (pic à 940 cm<sup>-1</sup>). Ceci est en accord avec la littérature [1].

### **B. Comparaison par spectroscopie RMN des échantillons P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> avec la matrice vitreuse des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>**

Dans cette partie, nous présenterons les analyses RMN MAS <sup>31</sup>P, <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al et <sup>23</sup>Na des verres P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>. Les figures suivantes compareront les spectres de P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> avec ceux de

P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>, sachant que les matrices vitreuses de P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> ont respectivement les mêmes compositions que P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>.

### RMN <sup>31</sup>P

La Figure A10.3 présente les spectres RMN pour le phosphore <sup>31</sup>P pour P6<sub>VR</sub>, P6<sub>RL</sub>, P8<sub>VR</sub> et P8<sub>RL</sub>. Les spectres sont normalisés à l'aire, les intensités absolues ne sont donc pas comparables. Ces spectres confirment les résultats observés en Raman selon lesquels il y a une très faible proportion d'unités orthophosphates isolées dans les verres résiduels P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> (gamme de déplacement chimique vers 12 ppm) et que cette proportion est d'autant plus faible que la quantité de Na<sub>2</sub>O et CaO diminue au sein du système (plus faible pour P8<sub>VR</sub> que pour P6<sub>VR</sub>). Par ailleurs, les spectres RMN des verres résiduels mettent en évidence l'existence de signaux en dessous de -5 ppm, plus marqué dans le cas de P8<sub>VR</sub> que pour P6<sub>VR</sub> ce qui est tend à montrer la présence d'espèces phosphatées plus polymérisées.

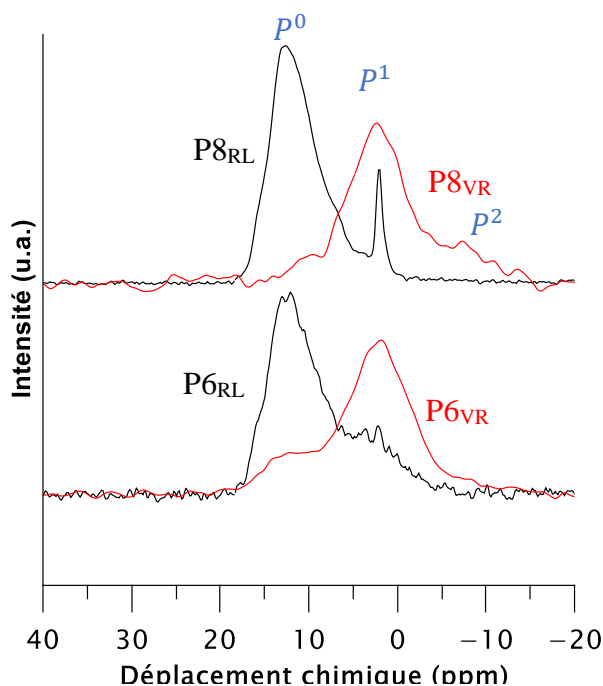


Figure A10.3 : Spectres RMN <sup>31</sup>P des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> obtenus après refroidissement du liquide à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C et des échantillons P6<sub>VR</sub>, P8<sub>VR</sub> obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100°C. P<sup>0</sup> correspond aux unités PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> isolées (3 atomes d'oxygène non-pontants), P<sup>1</sup> fait référence aux unités atomes de phosphore avec une liaison pontante (unités P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, notées P<sup>1</sup><sub>(1P)</sub>, ou unités P<sup>1</sup><sub>(1Si)</sub>), P<sup>2</sup> renvoie aux atomes de phosphore avec deux liaisons pontantes.

### RMN <sup>11</sup>B

Sur la Figure A10.4 sont comparés les spectres <sup>11</sup>B de P6<sub>VR</sub> et P6<sub>RL</sub> ainsi que P8<sub>VR</sub> et P8<sub>RL</sub>. On observe tout d'abord une différence de proportion entre les entités BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub> pour les deux types d'échantillons. Ceci peut s'expliquer en grande partie par la différence de refroidissement entre les verres résiduels et les échantillons refroidis lentement. Les verres

résiduels P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> ont été trempés depuis l'état liquide à 1100 °C alors que les échantillons refroidis lentement sont refroidis à une température de 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis l'état fondu à 1100 °C. La littérature met en évidence que les quantités de BO<sub>4</sub> sont plus faibles dans les échantillons trempés comparés aux échantillons refroidis lentement [2], ce qui est vérifié dans notre étude par la comparaison de I<sub>Tr</sub> et I<sub>RL</sub>. On remarque également une faible différence de déplacement chimique pour les unités BO<sub>4</sub> entre P6<sub>VR</sub>/P6<sub>RL</sub> et P8<sub>VR</sub>/P8<sub>RL</sub>. Comme pour la série Px (Chapitre 4, § 5.1.3.2), cette différence de déplacement chimique peut être due à la différence de proportion d'unités BO<sub>4</sub> entre les échantillons VR et RL. Plus d'unités BO<sub>4</sub> pour P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> signifie plus d'unités BO<sub>4</sub> (4 Si, 0B) comparé aux unités BO<sub>4</sub> (3Si, 1B) (pouvant s'expliquer par le fait que les liaisons B(IV) – O – B(IV) sont défavorisées) et donc un signal des unités BO<sub>4</sub> pour P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> déplacé vers les plus faibles déplacements chimiques comparé à P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>.

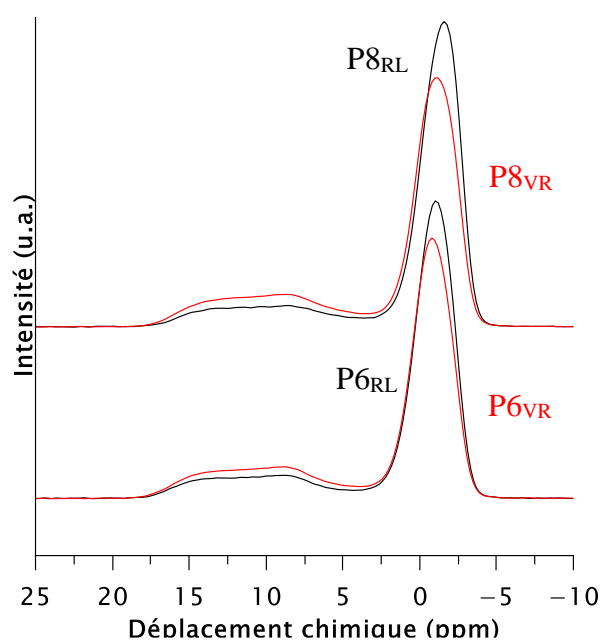


Figure A10.4 : Spectres RMN <sup>11</sup>B des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> obtenus après refroidissement du liquide à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C et des échantillons P6<sub>VR</sub>, P8<sub>VR</sub> obtenus après trempé du liquide en fusion à 1100°C.

### RMN <sup>27</sup>Al

Les spectres RMN MAS <sup>27</sup>Al des échantillons P6<sub>RL</sub>, P6<sub>VR</sub>, P8<sub>RL</sub> et P8<sub>VR</sub> sont présentés en Figure A10.5. Peu de variations (position et largeur du signal) sont observables entre les verres résiduels et les échantillons refroidis lentement correspondants.

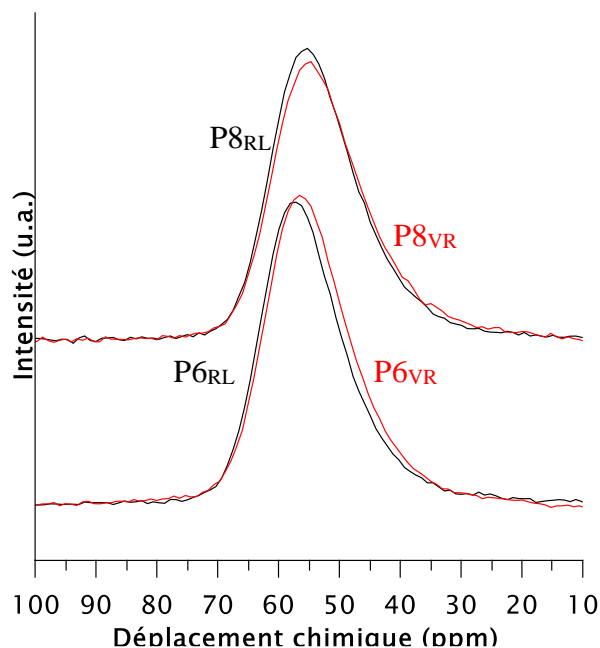


Figure A10.5 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> obtenus après refroidissement du liquide à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et des échantillons P6<sub>VR</sub>, P8<sub>VR</sub> obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### RMN $^{23}\text{Na}$

Les spectres RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  des échantillons P6<sub>RL</sub>, P6<sub>VR</sub>, P8<sub>RL</sub> et P8<sub>VR</sub> sont présentés en Figure A10.6. On observe une importante modification du signal entre les deux types d'échantillons. Dans le cas de P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub>, les maxima sont déplacés vers les plus faibles déplacements chimiques. Le signal de ces verres résiduels correspond majoritairement au sodium dans le réseau aluminoborosilicaté. Pour les échantillons refroidis lentement, les spectres sont constitués de deux contributions distinctes. La première correspond à celle des verres résiduels où le sodium se situe dans le réseau vitreux. La seconde s'apparente aux atomes de sodium situés dans les zones enrichies en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , c'est-à-dire les phases séparées où les phases phosphates cristallisent.

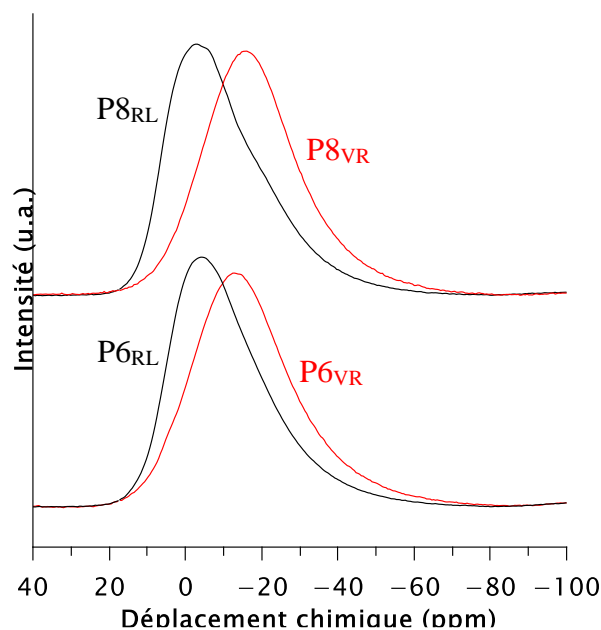


Figure A10.6 : Spectres RMN  $^{23}\text{Na}$  des échantillons P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub> obtenus après refroidissement du liquide à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et des échantillons P6<sub>VR</sub>, P8<sub>VR</sub> obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Cette analyse structurale a permis de mettre en évidence que les VR et les matrices vitreuses RL ont des structures très différentes.**

La trempe de P6<sub>VR</sub> et P8<sub>VR</sub> reflète la structure du liquide où le phosphore tendrait à exister sous forme plus connectée (dimères, connexion avec le réseau) alors que dans le cas P6<sub>RL</sub> et P8<sub>RL</sub>, le phosphore se retrouvait plus isolé. Ce constat semble mettre en évidence que l'importante différence d'histoire cinétique entre les VR et les matrices vitreuses de RL modifie fortement les mécanismes d'incorporation du phosphore dans la matrice vitreuse.

Le fait que l'histoire thermique est également différente (les VR sont trempés et les RL refroidis lentement) peut un peu influencer la structure, notamment dans la proportion de  $\text{BO}_4$ .

### III. Comparaison structurale des échantillons P6<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ et P6<sub>VR</sub>Ca5

A partir de la composition P6<sub>VR</sub>, deux autres compositions ont été élaborées en modifiant uniquement le ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  (Tableau A10.3) : P6<sub>VR</sub>CaØ, P6<sub>VR</sub>Ca5 (échantillons homogènes). Le but de cette étude était d'évaluer l'influence du ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  pour une teneur fixe en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ici 1 %mol) sur les spectres RMN  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{31}\text{P}$  afin de déterminer si ce ratio peut être à l'origine de leurs variations avec l'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Chapitre 4).

Tableau A10.3 : Composition nominale des échantillons P6<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ et P6<sub>VR</sub>Ca5 (%mol).

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
P6 <sub>VR</sub>	59,24	11,68	<b>23,36</b>	<b>2,61</b>	2,12	1,00
P6 <sub>VR</sub> CaØ	59,24	11,68	<b>25,97</b>	<b>0,00</b>	2,12	1,00
P6 <sub>VR</sub> Ca5	59,24	11,68	<b>20,76</b>	<b>5,21</b>	2,12	1,00

### RMN <sup>31</sup>P

Les spectres RMN <sup>31</sup>P des échantillons P6<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ et P6<sub>VR</sub>Ca5 sont présentés en Figure A10.7. On observe une évolution significative des spectres avec la teneur en CaO. Les différents échantillons présentent deux contributions qu'on peut vraisemblablement attribuer aux unités orthophosphates isolées dans le verre (signal vers 10-15 ppm) et l'autre aux unités P<sup>1</sup> (signal plus intense vers 0-5 ppm). Pour le signal situé vers 10-15 ppm, l'ajout de CaO en teneur croissante cause son déplacement vers les plus faibles déplacements chimiques (en accord avec la littérature [3]) et un élargissement (dû aux espèces orthophosphates qui, de purement sodique, deviennent sodocalcique (plus désordonné)). Pour le pic à 5 ppm, l'ajout de CaO cause un élargissement du pic.

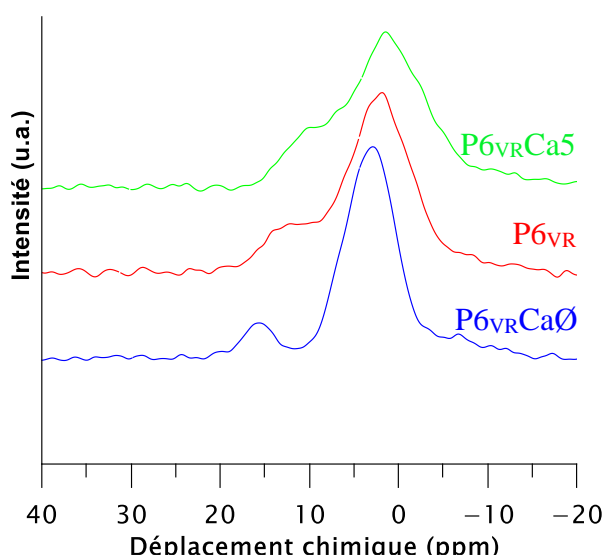


Figure A10.7 : Spectres RMN <sup>31</sup>P des échantillons P6<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ et P6<sub>VR</sub>Ca5 obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

### RMN <sup>11</sup>B et <sup>27</sup>Al

Les spectres RMN <sup>11</sup>B et <sup>27</sup>Al des échantillons P6<sub>VR</sub>, P6<sub>VR</sub>CaØ et P6<sub>VR</sub>Ca5 sont présentés en Figure A10.8. Ils mettent en évidence qu'il y a très peu de différence pour les spectres du bore ou de l'aluminium. Il ne semble donc pas que la modification du ratio Na<sub>2</sub>O/CaO soit à

l'origine du déplacement chimique du signal de  $\text{BO}_4$  et de l'aluminium le long de la série Px (Chapitre 4, Figures 25 et 27 respectivement). On peut toutefois remarquer deux points :

- la teneur en  $\text{BO}_4$  diminue avec l'ajout de CaO. Ceci est en accord avec la littérature ([4,5]),
- le signal de l'aluminium s'élargit pour la teneur la plus importante en CaO (verre  $\text{P6}_{\text{VR}}\text{Ca5}$ ), en raison de l'enrichissement en  $\text{Ca}^{2+}$  autour des unités  $\text{AlO}_4^-$  (ce qui se traduit par un élargissement de  $C_q$  [35]).

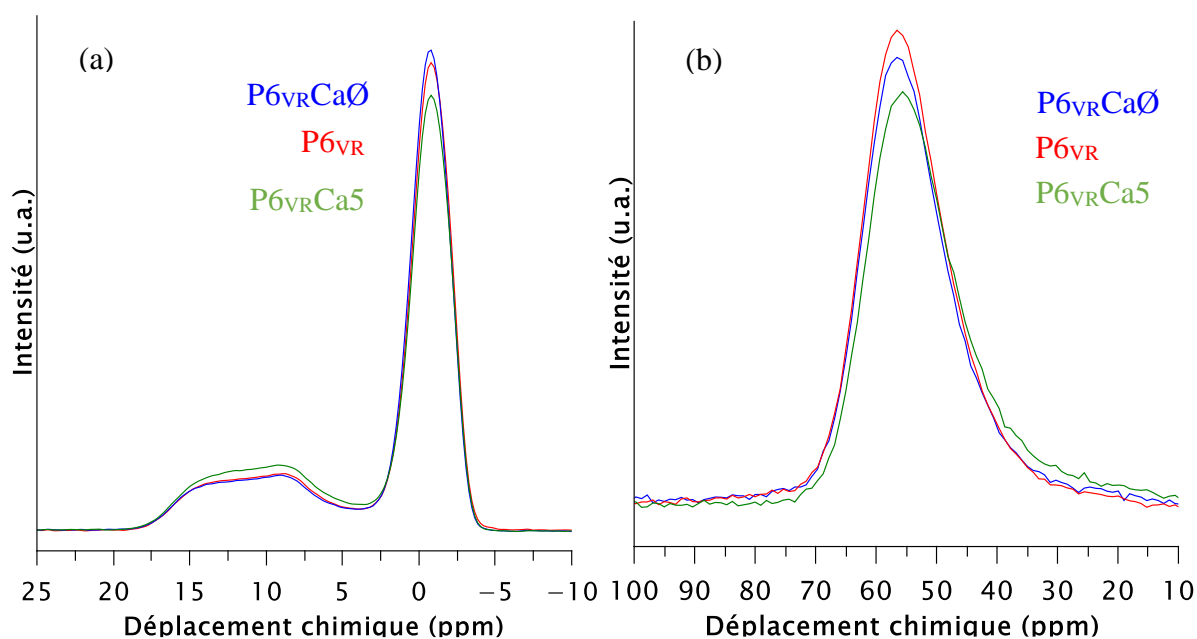


Figure A10.8 : (a) Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  des échantillons  $\text{P6}_{\text{VR}}$ ,  $\text{P6}_{\text{VR}}\text{Ca0}$ ,  $\text{P6}_{\text{VR}}\text{Ca5}$  obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100^\circ\text{C}$ , (b) Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des échantillons  $\text{P6}_{\text{VR}}$ ,  $\text{P6}_{\text{VR}}\text{Ca0}$ ,  $\text{P6}_{\text{VR}}\text{Ca5}$  obtenus après trempe du liquide en fusion à  $1100^\circ\text{C}$ .

### Références bibliographiques de l'Annexe 10

- [1] F. Muñoz, L. Montagne, L. Delevoye, A. Durán, L. Pascual, S. Cristol, J.F. Paul, Phosphate speciation in sodium borosilicate glasses studied by nuclear magnetic resonance, *J. Non. Cryst. Solids*. 352 (2006) 2958–2968.
- [2] J. Wu, J.F. Stebbins, Quench rate and temperature effects on boron coordination in aluminoborosilicate melts, *J. Non. Cryst. Solids*. 356 (2010) 2097–2108.
- [3] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  glass system, *Biomaterials*. 25 (2004) 491–499.
- [4] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J.L. Dussossoy, Effect of compositional variations on charge compensation of  $\text{AlO}_4$  and  $\text{BO}_4$  entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1895–1898.

[5] D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, T. Charpentier, I. Bardez, Structural role and distribution of alkali and alkaline-earth cations in rare earth-rich aluminoborosilicate glasses, *Adv. Mater. Res.* 39–40 (2008) 19–24.

[6] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003519>



## Annexe 11

### Compensateurs de charge nécessaires et en présence dans les échantillons des série Px, Mox, P6Mox et Mo3Px

Ce tableau présente la quantité maximale de compensateurs de charge nécessaires (en considérant que tout le phosphore s'incorpore sous forme isolée  $\text{PO}_4^{3-}$ ) et la teneur en compensateurs effectivement présente pour les échantillons des séries Px, Mox, P6Mox et Mo3Px (trempés et refroidis lentement). Le % $\text{BO}_4$  provient des résultats RMN.

	%mol oxydes compensateurs nécessaires					%mol oxydes compensateurs présents		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{BO}_4 \times \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$	$3 \times \text{P}_2\text{O}_5$	<b>Total</b>	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	<b>Total</b>
I <sub>Tr</sub>	1,68	3,76	-	-	<b>5,44</b>	33,37	6,15	<b>39,52</b>
I <sub>RL</sub>	1,68	4,33	-	-	<b>6,01</b>	33,37	6,15	<b>39,52</b>
P2 <sub>Tr</sub>	1,65	4,49	-	6,00	<b>12,14</b>	32,71	6,03	<b>38,74</b>
P2 <sub>RL</sub>	1,65	5,05	-	6,00	<b>12,70</b>	32,71	6,03	<b>38,74</b>
P4 <sub>Tr</sub>	1,62	5,17	-	12,00	<b>18,79</b>	32,04	5,91	<b>37,95</b>
P4 <sub>RL</sub>	1,62	5,72	-	12,00	<b>19,34</b>	32,04	5,91	<b>37,95</b>
P6 <sub>Tr</sub>	1,58	5,61	-	18,00	<b>25,19</b>	31,37	5,78	<b>37,15</b>
P6 <sub>RL</sub>	1,58	5,99	-	18,00	<b>25,57</b>	31,37	5,78	<b>37,15</b>
P8 <sub>Tr</sub>	1,55	5,49	-	24,00	<b>31,04</b>	30,70	5,66	<b>36,36</b>
P8 <sub>RL</sub>	1,55	5,94	-	24,00	<b>31,49</b>	30,70	5,66	<b>36,36</b>
P10 <sub>Tr</sub>	1,51	5,00	-	30,00	<b>36,51</b>	30,04	5,54	<b>35,58</b>
P10 <sub>RL</sub>	1,51	5,22	-	30,00	<b>36,73</b>	30,04	5,54	<b>35,58</b>
Mo1 <sub>Tr</sub>	1,67	3,80	1,00	-	<b>6,47</b>	33,04	6,09	<b>39,13</b>
Mo1 <sub>RL</sub>	1,67	4,45	1,00	-	<b>7,12</b>	33,04	6,09	<b>39,13</b>
Mo2 <sub>Tr</sub>	1,65	3,84	2,00	-	<b>7,49</b>	32,71	6,03	<b>38,74</b>
Mo2 <sub>RL</sub>	1,65	4,49	2,00	-	<b>8,14</b>	32,71	6,03	<b>38,74</b>
Mo3 <sub>Tr</sub>	1,63	3,88	3,00	-	<b>8,51</b>	32,37	5,97	<b>38,34</b>
Mo3 <sub>RL</sub>	1,63	4,44	3,00	-	<b>9,07</b>	32,37	5,97	<b>38,34</b>
P6Mo1 <sub>Tr</sub>	1,57	5,47	1,00	18,00	<b>26,04</b>	31,04	5,72	<b>36,76</b>
P6Mo1 <sub>RL</sub>	1,57	6,00	1,00	18,00	<b>26,57</b>	31,04	5,72	<b>36,76</b>
P6Mo2 <sub>Tr</sub>	1,55	5,49	2,00	18,00	<b>27,04</b>	30,70	5,66	<b>36,36</b>
P6Mo2 <sub>RL</sub>	1,55	6,02	2,00	18,00	<b>27,57</b>	30,70	5,66	<b>36,36</b>
P6Mo3 <sub>Tr</sub> (=Mo3P6 <sub>Tr</sub> )	1,53	5,50	3,00	18,00	<b>28,03</b>	30,37	5,60	<b>35,97</b>
P6Mo3 <sub>RL</sub> (=Mo3P6 <sub>RL</sub> )	1,53	5,87	3,00	18,00	<b>28,40</b>	30,37	5,60	<b>35,97</b>
Mo3P2 <sub>Tr</sub>	1,60	4,73	3,00	6,00	<b>15,33</b>	31,70	5,84	<b>37,54</b>
Mo3P2 <sub>RL</sub>	1,60	5,12	3,00	6,00	<b>15,72</b>	31,70	5,84	<b>37,54</b>
Mo3P4 <sub>Tr</sub>	1,57	5,09	3,00	12,00	<b>21,66</b>	31,04	5,72	<b>36,76</b>
Mo3P4 <sub>RL</sub>	1,57	5,70	3,00	12,00	<b>22,27</b>	31,04	5,72	<b>36,76</b>

Annexes

	%mol oxydes compensateurs nécessaires					%mol oxydes compensateurs présents		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% BO <sub>4</sub> × B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	3 × P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>Total</b>	Na <sub>2</sub> O	CaO	<b>Total</b>
Mo3P8 <sub>Tr</sub>	1,50	5,09	3,00	24,00	<b>33,59</b>	29,70	5,48	<b>35,18</b>
Mo3P8 <sub>RL</sub>	1,50	5,60	3,00	24,00	<b>34,10</b>	29,70	5,48	<b>35,18</b>
P6 <sub>VR</sub>	2,12	8,29	-	3	<b>13,41</b>	23,36	2,61	<b>25,97</b>
P6 <sub>VR</sub> CaØ	2,12	8,18	-	3	<b>13,30</b>	25,97	0,00	<b>25,97</b>
P6 <sub>VR</sub> Ca5	2,12	7,48	-	3	<b>12,60</b>	20,76	5,20	<b>25,96</b>
P8 <sub>VR</sub>	2,24	9,20	-	3	<b>14,44</b>	19,49	0,66	<b>20,15</b>

## Annexe 12

### Compléments aux analyses RMN des séries Px (Chapitre 4) et Mox (Chapitre 5)

Cette annexe présente les analyses RMN échantillons des séries Px et Mox qui n'ont pas été détaillées dans le corps du manuscrit.

#### I. Compléments aux analyses RMN de la série Px (Chapitre 4)

RMN  $^{27}\text{Al}$ , échantillons refroidis lentement

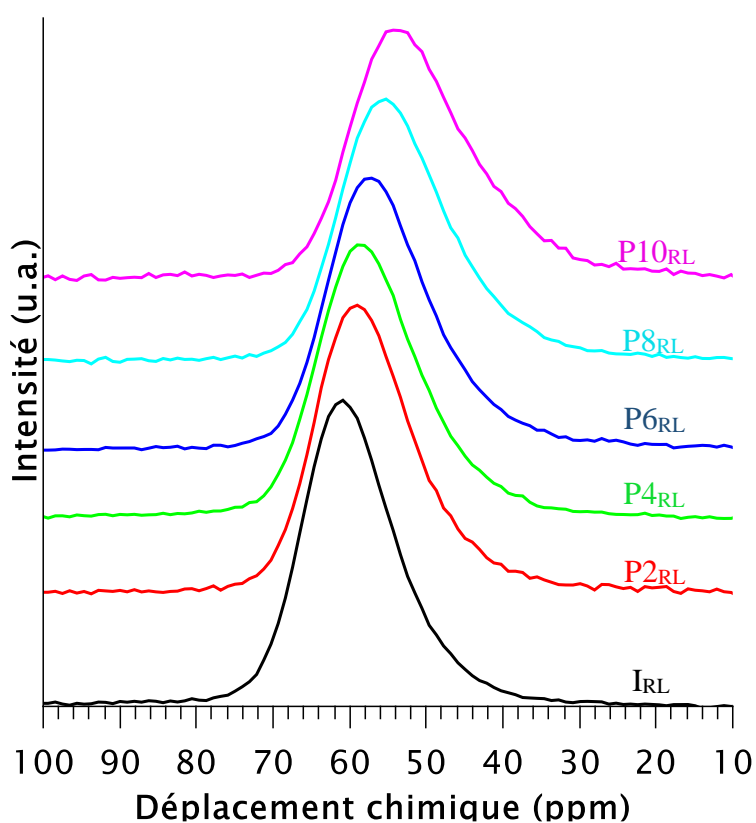


Figure A12.1 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des échantillons de la série Px refroidis lentement à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

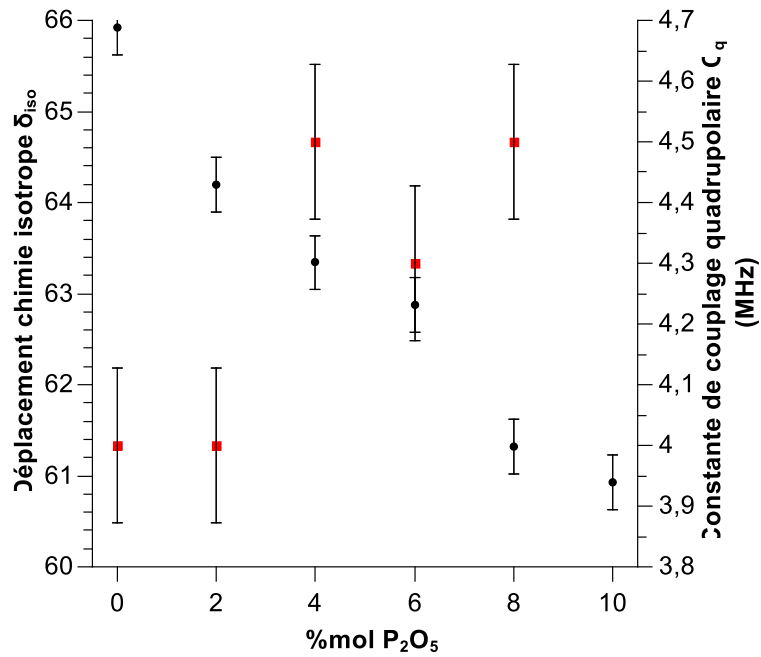


Figure A12.2 : Déplacement chimie isotrope  $\delta_{iso}$  (ronds noirs) et constante de couplage quadrupolaire  $C_q$  (carrés rouges) extraits à partir des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour les échantillons refroidis lentement de la série Px. La valeur de  $C_q$  de l'échantillon P10<sub>T</sub> n'est pas indiquée car celui-ci possède des unités AIO<sub>5</sub>.

### RMN $^{23}\text{Na}$ , échantillons refroidis lentement

Les spectres RMN des échantillons de la série Px refroidis lentement sont présentés en Figure A12.3. Les observations sont similaires à celles des échantillons trempés sauf que dans le cas de P10<sub>RL</sub>, on peut observer des pics fins dans le massif principal attribuable à des phases cristallisées.

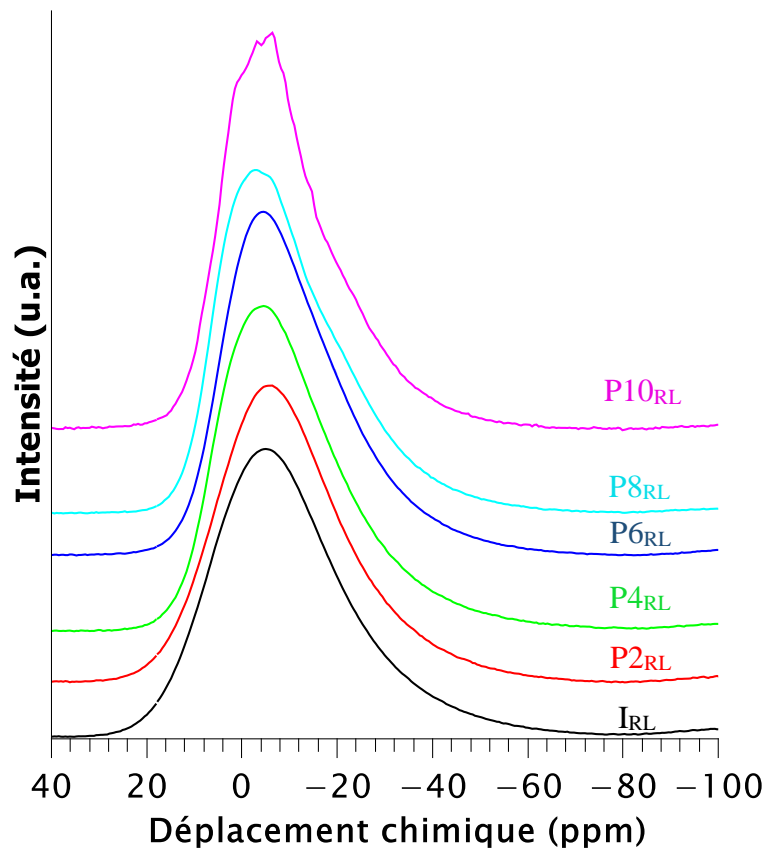


Figure A12.3 : Spectres RMN  $^{23}\text{Na}$  des échantillons de la série Px refroidis lentement à  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ °C}$ .

## II. Compléments aux analyses RMN de la série Mox (Chapitre 5)

### A. Échantillons trempés de la série Mox

RMN  $^{27}\text{Al}$

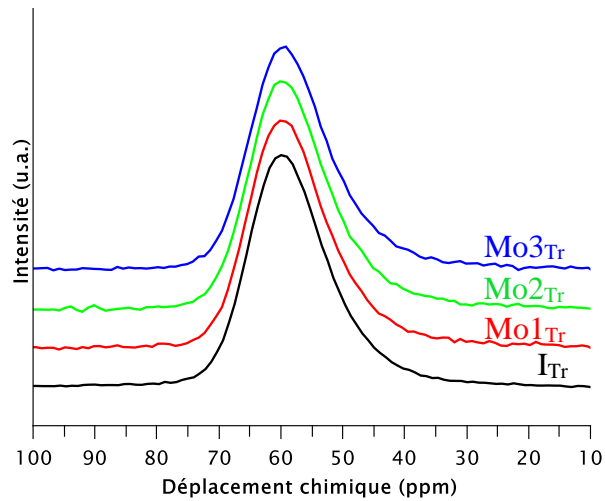


Figure A12.4 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des échantillons de la série Mox obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

RMN  $^{23}\text{Na}$

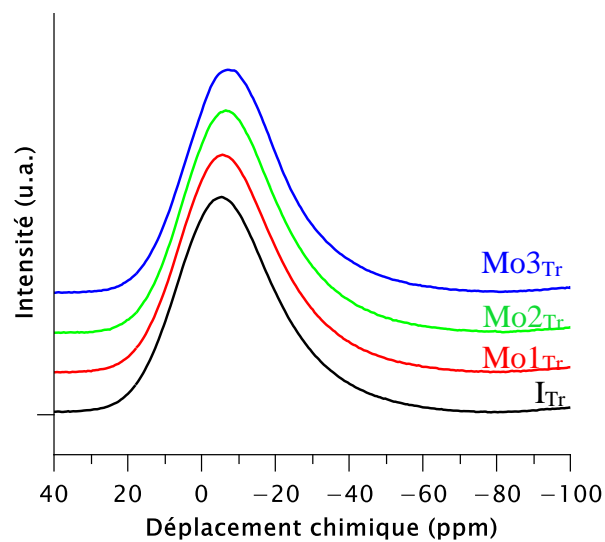


Figure A12.5 : Spectres RMN  $^{23}\text{Na}$  des échantillons de la série Mox obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C.

**B. Echantillons refroidis lentement de la série Mox**

**RMN  $^{11}\text{B}$**

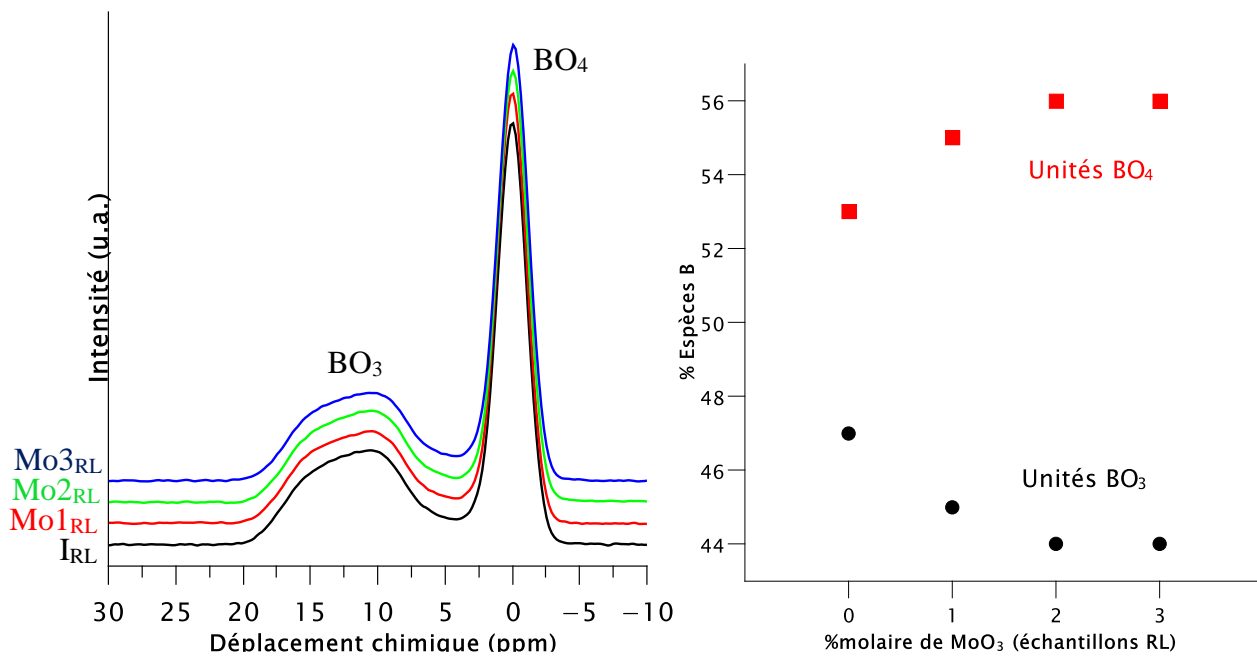


Figure A12.6 : (a) Spectres RMN  $^{11}\text{B}$  des échantillons de la série Mox refroidis lentement à  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ °C}$ , (b) proportion relative d'unités BO<sub>3</sub> et BO<sub>4</sub> correspondantes. L'erreur sur la mesure est estimée à  $\pm 1\%$ .

**RMN  $^{27}\text{Al}$**

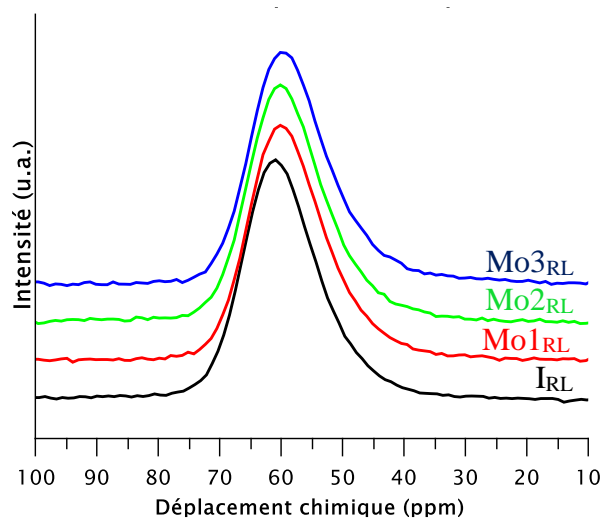


Figure A12.7 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des échantillons de la série Mox refroidis lentement à  $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ °C}$ .

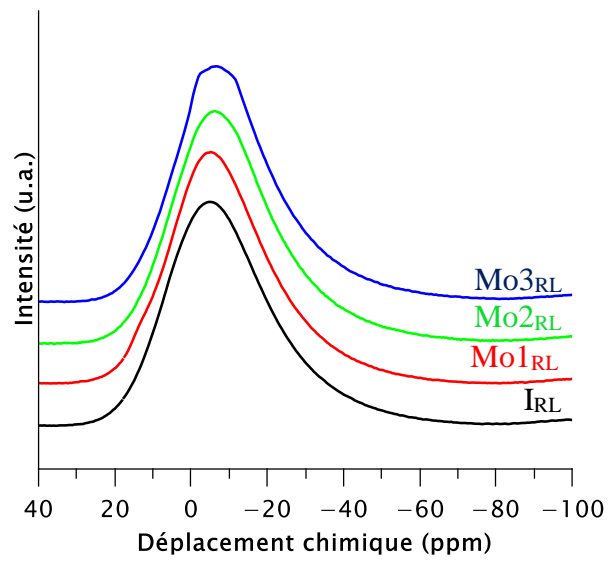


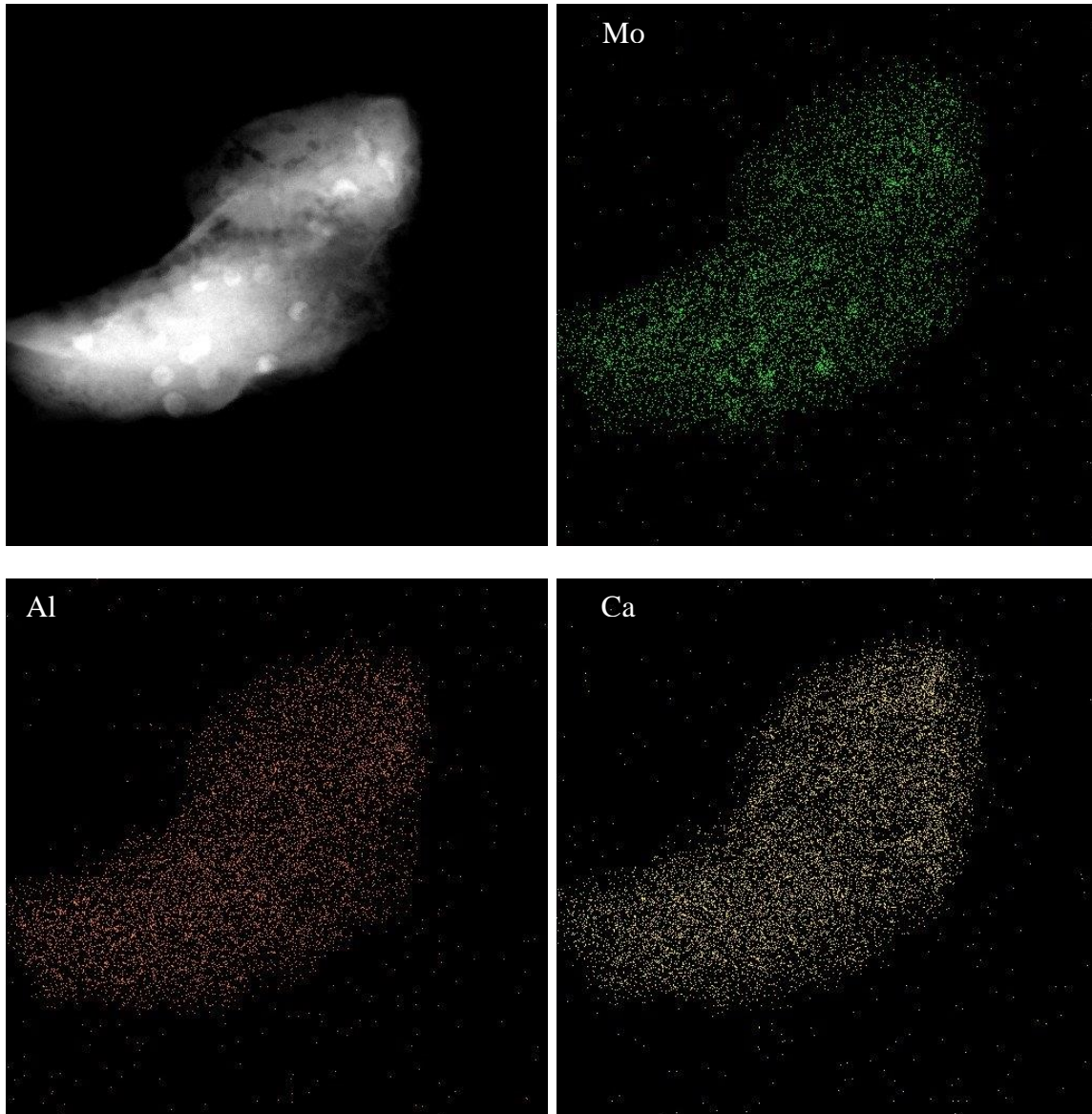
Figure A12.8 : Spectres RMN  $^{23}\text{Na}$  des échantillons de la série Mo<sub>x</sub> refroidis lentement à  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  depuis  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .



## Annexe 13

### Analyse STEM-EDX de l'échantillon Mo<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Tr

Cette annexe présente les analyses STEM-EDX réalisées sur l'échantillon Mo<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Tr afin d'identifier la composition des phases séparées sphériques. Elles mettent en évidence que les hétérogénéités sont enrichies en molybdène.



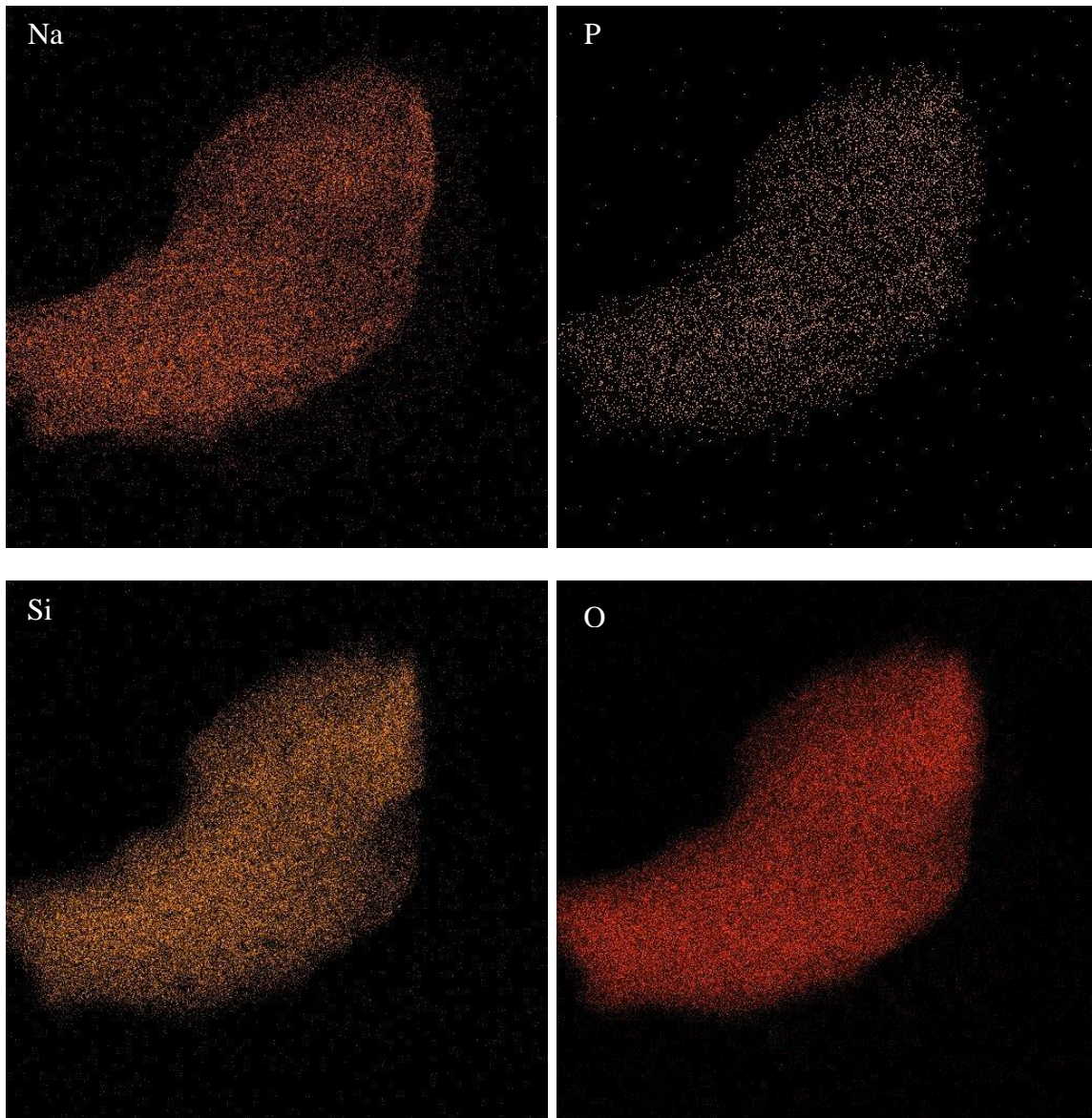


Figure A13 : (a) Cliché MET en mode STEM-HAAF de l'échantillon considéré et (b) à (h) cartographie STEM-EDX de la composition chimique de l'échantillon  $\text{Mo}_3\text{P}_2\text{Tr}$  pour les éléments (b) Mo, (c) Al, (d) Ca, (e) Na, (f) P, (g) Si, (h) O.

## Annexe 14

### Etude de la série d'échantillons à 6 %mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et à teneur variable en MoO<sub>3</sub> – série P6Mox

#### I. Evolution de la température de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse des échantillons trempés de la série P6Mox déterminées par ATD, sont présentées dans le Tableau A14.1 (les thermogrammes sont présentés en Annexe 4). La température de transition vitreuse reste stable entre P6 et P6Mo1 et diminue pour P6Mo2 et P6Mo3. Ici l'ajout de MoO<sub>3</sub> au-dessus de 2 %mol cause la diminution de la température de transition. Ceci est en accord avec la littérature [1,2,3]. Lors de l'étude de la série Mox dans le présent chapitre, il a été mis en évidence que la température de transition vitreuse ne variait pas de manière significative avec la teneur en MoO<sub>3</sub> (Chapitre 5, § 1.2). Cela avait été expliqué par le fait que l'incorporation de MoO<sub>3</sub> jusqu'à 3 %mol dans un verre très dépolymérisé comme le verre I ne devait pas modifier de façon importante sa structure étant donné la faible proportion d'alcalins mobilisée pour l'incorporation des entités molybdates. Ici, on ajoute MoO<sub>3</sub> à un verre contenant déjà 6 %mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ce qui diminue la quantité d'alcalins et alcalino-terreux disponibles pour former des atomes d'oxygène non-pontants (cela mobilise en effet  $6 \times 3 = 18$  %mol de Na<sub>2</sub>O + CaO considérant qu'il faut 3 ions Na<sup>+</sup> ou 1 ion Na<sup>+</sup> + 1 ion Ca<sup>2+</sup> pour compenser la charge d'une entité orthophosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) et ainsi l'effet de l'ajout de MoO<sub>3</sub> sur T<sub>g</sub> devient sensible (au moins à partir de 2 %mol).

Tableau A14.1 : Température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des échantillons de la série P6Mox.

Composition	P6	P6Mo1	P6Mo2	P6Mo3
T <sub>g</sub> (± 6 °C)	519	520	499	502

#### II. Etude microstructurale de la série P6Mox

##### A. Description microstructurale

Echantillons trempés

Les échantillons obtenus sont présentés en Figure A14.1. Alors que P6<sub>Tr</sub> apparaît transparent et homogène à l'échelle macroscopique, les échantillons deviennent translucides avec l'ajout de MoO<sub>3</sub> (aspect légèrement blanc). Plus l'ajout de MoO<sub>3</sub> augmente plus les échantillons deviennent opaques.

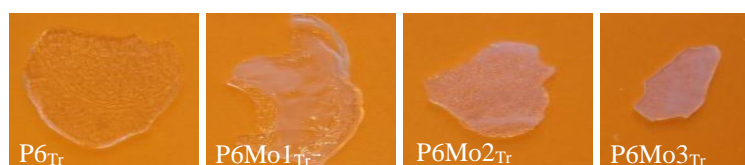


Figure A14.1 : Photos des échantillons trempés de la série P6Mox (x : %mass en MoO<sub>3</sub>).

Les diffractogrammes DRX des échantillons trempés de la série P6Mox sont présentées en Figure A14.2. Aucun échantillon n'est totalement amorphe, tous présentent des phases cristallisées. Pour les trois premiers échantillons P6Tr, P6Mo1Tr, P6Mo2Tr, seules des phases phosphates cristallisent. Dans le cas des échantillons P6Tr et P6Mo1Tr, on observe uniquement la cristallisation de  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tandis que pour P6Mo2Tr s'ajoute la cristallisation de NaCaPO<sub>4</sub>. Les pics de NaCaPO<sub>4</sub> sont mal définis et larges, signe d'une faible cristallinité. En plus de ces phases phosphates, dans le cas de P6Mo3Tr, les pics de la phase attribuée à Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> HT (structure proche de la structure hexagonale) apparaissent. Il s'agit d'une observation supplémentaire qui appuie l'attribution des pics (★) à une phase molybdate : cette phase n'est pas présente en début de série mais apparaît lorsque la teneur en MoO<sub>3</sub> augmente.

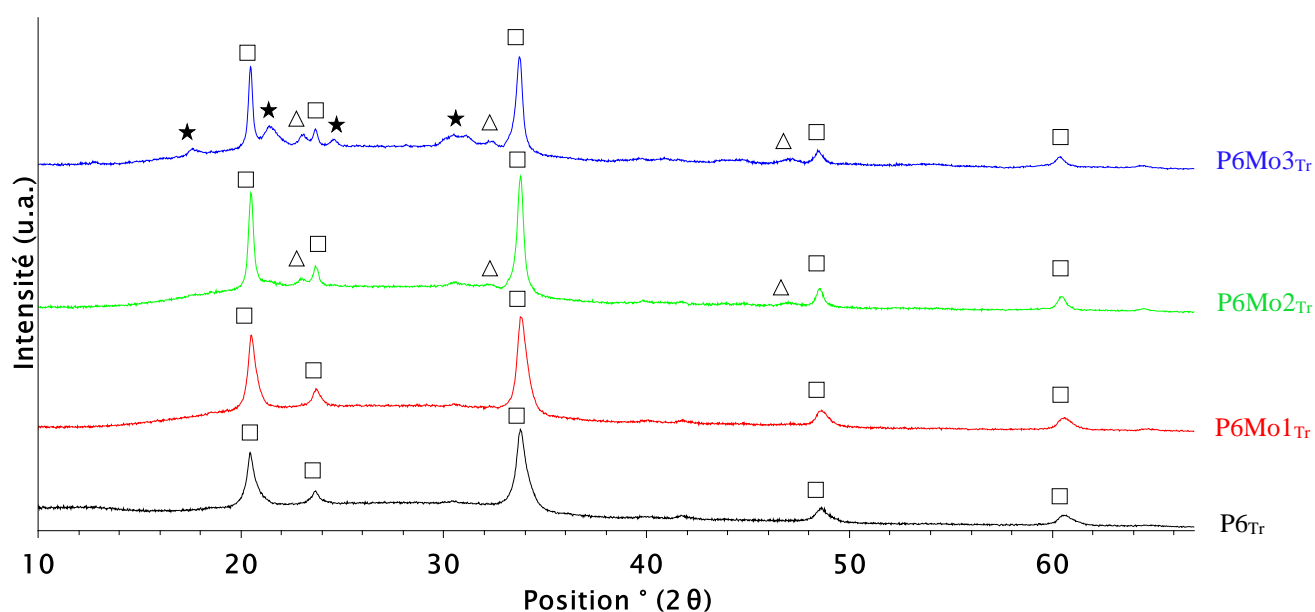


Figure A14.2 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons P6MoxTr obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C. □ :  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (00-031-1318), Δ : NaCaPO<sub>4</sub> (04-0016-6900), ★ : Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> HT (type hexagonal, 04-017-4237).

Les clichés MEB des échantillons trempés de la série P6Mox sont présentés en Figure A14.3. Comme cela a été vu dans l'étude de la série Px (Chapitre 4), alors que l'échantillon P6Tr présente de la cristallisation en DRX, celle-ci n'est pas visible au MEB. Il en est de même pour l'échantillon P6Mo1Tr. En revanche, on distingue des phases séparées sphériques pour les échantillons P6Mo2Tr et P6Mo3Tr dont la taille est inférieure au micromètre. La densité surfacique de ces phases semble augmenter entre P6Mo2Tr et P6Mo3Tr.

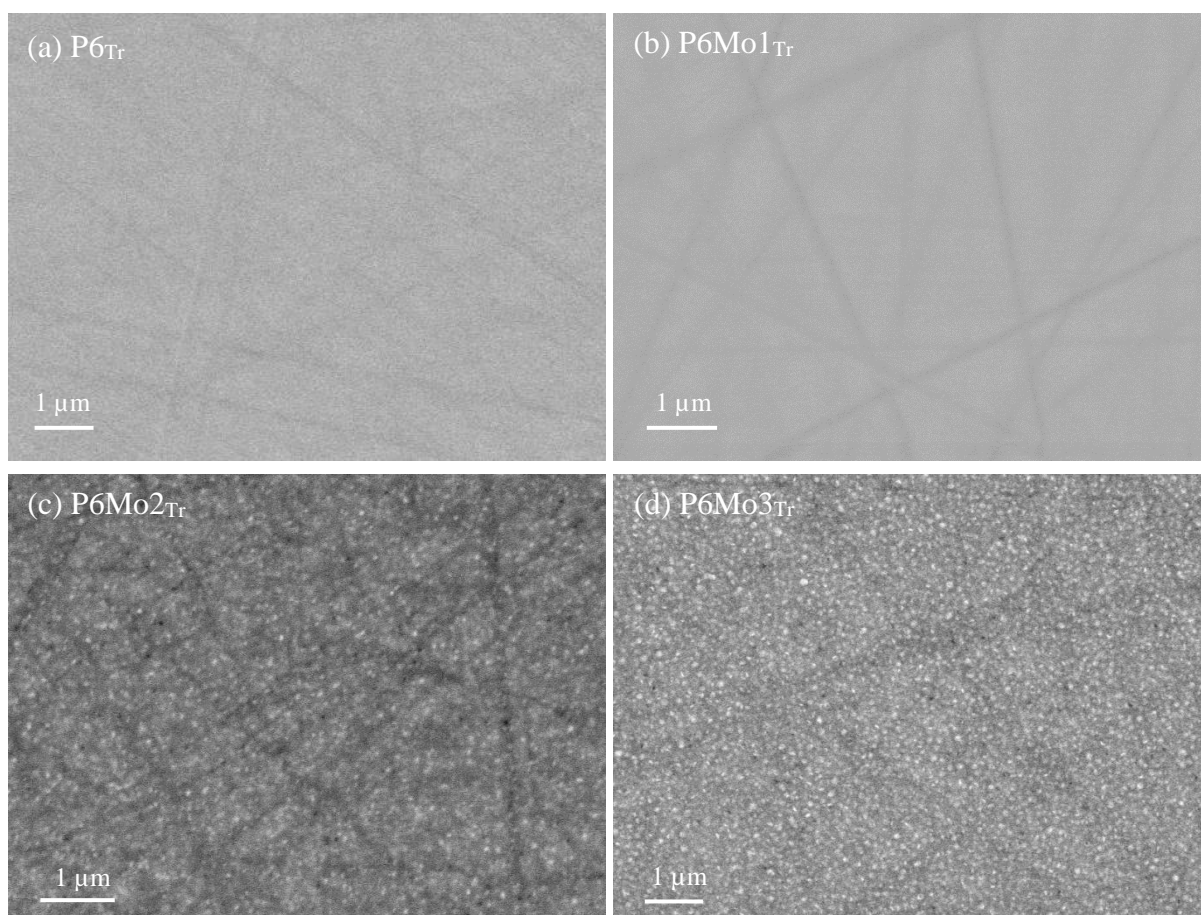


Figure A14.3 : Clichés MET des échantillons trempés de la série P6Mox (a) P6<sub>Tr</sub>, (b) P6Mo1<sub>Tr</sub>, (c) P6Mo2<sub>Tr</sub>, (d) P6Mo3<sub>Tr</sub>.

#### Echantillons refroidis lentement

Les échantillons obtenus sont présentés en Figure A14.4. Tous apparaissent opaques de couleur blanche.



Figure A14.4 : Photos des échantillons refroidis lentement de la série P6Mox (x : %mass en MoO<sub>3</sub>).

Les diagrammes DRX des échantillons refroidis lentement de la série P6Mox sont présentés en Figure A14.5. Concernant les phases phosphates, on trouve  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> tout le long de la série (NaCaPO<sub>4</sub> cristallise en très faible quantité dans le cas de P6<sub>RL</sub>, non indiqué sur la figure car ses pics ne sont pas visibles à cette échelle). Concernant les phases molybdates, leur cristallisation a lieu pour les échantillons contenant 2 et 3 % mol de MoO<sub>3</sub> (P6Mo2<sub>RL</sub> et P6Mo3<sub>RL</sub>). Pour ces deux échantillons on détecte la cristallisation de  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Seul le diagramme DRX de P6Mo3<sub>RL</sub> met en évidence la cristallisation de la phase Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> HT (★).

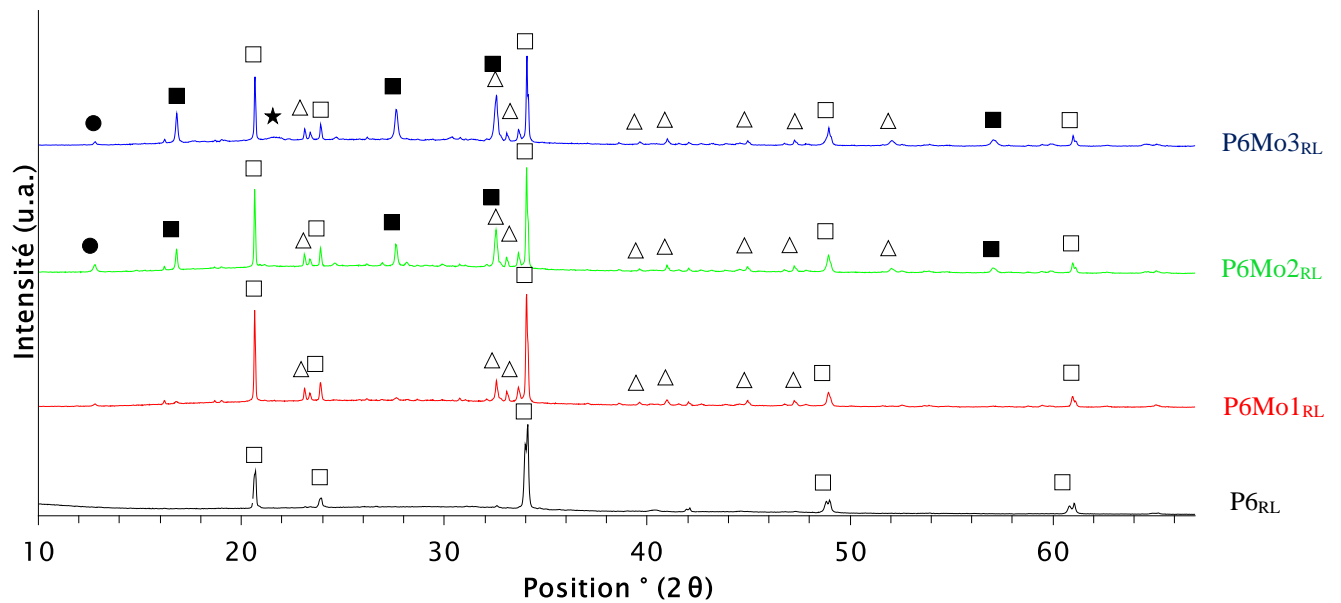
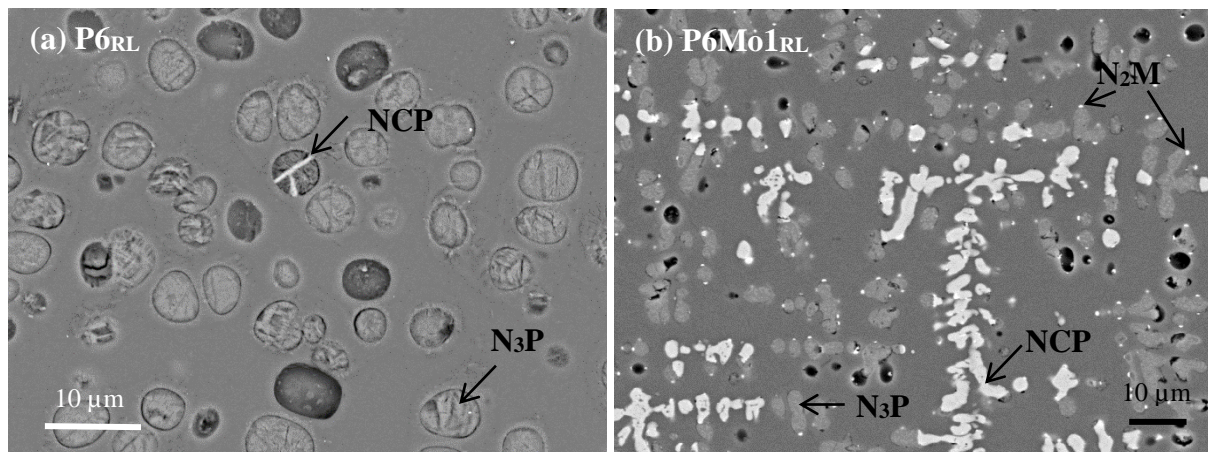


Figure A14.5 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons P6Mo<sub>x</sub>RL obtenus après refroidissement lent à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C. □ :  $\gamma$ -Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (00-031-1318), △ : NaCaPO<sub>4</sub> (04-0016-6900), ■ :  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (00-012-0773), ● : Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O (00-034-0076), ★ : Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> HT (type hexagonal, 04-017-4237).

Les clichés MEB des échantillons refroidis lentement de la série P6Mo<sub>x</sub>RL sont présentés en Figure A14.6. Les analyses MEB-EDX permettent de bien identifier les différentes phases visibles sur les diagrammes DRX : Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaCaPO<sub>4</sub> pour P6RL, auquel s'ajoute Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> pour P6Mo1<sub>RL</sub>, P6Mo2<sub>RL</sub> et P6Mo3<sub>RL</sub>.



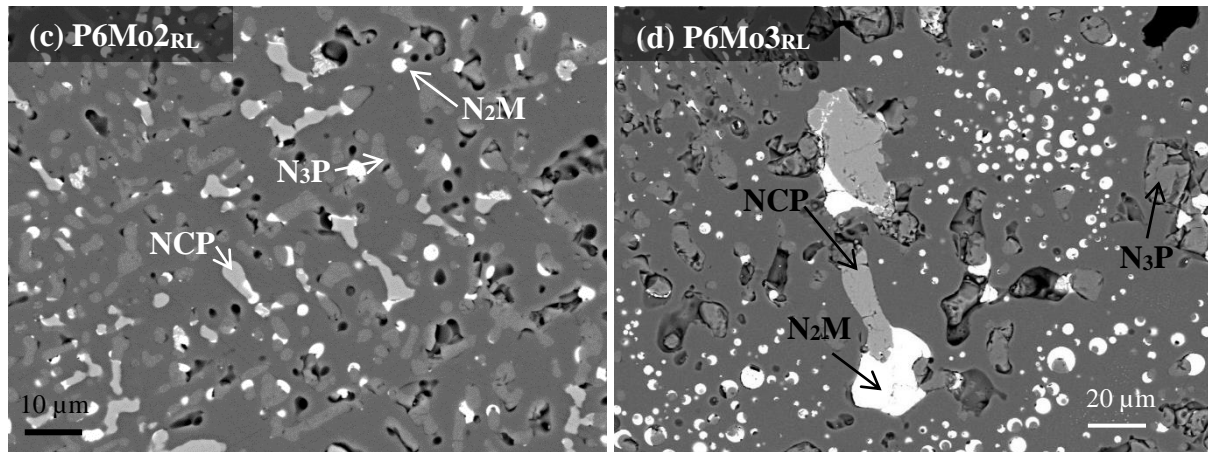


Figure A14.6 : Clichés MET des échantillons trempés de la série P6Mox (a) P6Tr, (b) P6Mo1Tr, (c) P6Mo2Tr, (d) P6Mo3Tr. N<sub>3</sub>P = Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NCP = NaCaPO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>M = Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

La principale observation que l'on peut faire au regard de ces clichés est celle **d'une modification importante de la microstructure avec les ajouts successifs de MoO<sub>3</sub>**. Pour P6<sub>RL</sub>, la microstructure fait apparaître des phases séparées sphériques qui renferment des phosphates cristallisés, ce qui traduit la démixtion au cours du refroidissement d'une phase liquide riche en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suivi de cristallisation (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + NaCaPO<sub>4</sub>). Pour P6Mo1<sub>RL</sub> et P6Mo2<sub>RL</sub>, ces phases deviennent difformes. Les phases Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> cristallisent dans des domaines séparés et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> cristallise soit dans les mêmes domaines que Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub> soit dans le liquide résiduel (au sein de globules de plus petite taille s'étant vraisemblablement formés dans un deuxième temps au cours du refroidissement). Dans le cas de P6Mo3<sub>RL</sub>, comme nous l'avons vu en § 2.2.3.1, des cristallisations de microstructure complexe et de grande dimension (contenant les phases Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaCaPO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) coexistent avec des phases séparées sphériques (contenant les phases Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). Par ailleurs, les clichés MEB de P6Mo1<sub>RL</sub> et P6Mo2<sub>RL</sub> mettent en évidence que les phases molybdates ont tendance à cristalliser sur les bords des phases séparées, ce qui suggère qu'en cristallisant, les phases phosphates rejettent les unités molybdates vers les bords des hétérogénéités.

### ***B. Discussion sur les phases observées***

Comme pour la série Mo<sub>3</sub>Px précédente, il est mis en évidence par EDX que :

- la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> contient  $6 \pm 1$  %mass de CaO,
- pour P6Mo2<sub>RL</sub> et P6Mo3<sub>RL</sub>, une petite quantité de MoO<sub>3</sub> s'incorpore à la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1-2 %mass). La taille de la phase Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans l'échantillon P6Mo1<sub>RL</sub> ne permet pas l'analyse,
- de même, pour P6Mo1<sub>RL</sub> et P6Mo2<sub>RL</sub>, une faible quantité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s'incorpore dans les phases Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (environ 1 %mass).

### III. Influence de l'incorporation simultanée de P et Mo au sein de la série P6Mox

#### A. Influence du molybdène sur l'incorporation du phosphore

Dans le cas de la série P6Mox, l'influence de la présence de molybdène pour les échantillons trempés n'est pas très marquée pour ces teneurs en MoO<sub>3</sub>. En effet, le long de la série P6Mox, seule une faible cristallisation de NaCaPO<sub>4</sub> s'ajoute à celle de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à partir de 2 %mol MoO<sub>3</sub>. La comparaison de la cristallisation de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> entre les différents échantillons de la série est difficile à évaluer. Toutefois, **les raies semblent s'affiner à partir de 2 %mol de MoO<sub>3</sub> ce qui suggère une augmentation de la taille des cristallites de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.**

Pour les échantillons refroidis lentement, l'incorporation de molybdène mène à la cristallisation significative de NaCaPO<sub>4</sub> dès 1 %mol de MoO<sub>3</sub>. Peu d'autres effets sont observés le long de la série. La limitation pour une étude plus poussée est la difficulté à quantifier la cristallisation des différentes phases par analyse des diagrammes DRX.

Ainsi, pour cette série, il est suggéré **qu'à ces teneurs en MoO<sub>3</sub> ( $\leq 3$  %mol), celui-ci n'a que peu d'influence sur la nature des phases phosphates formées, que ce soit lors du refroidissement rapide de la fonte (échantillons trempés) ou lors du refroidissement lent (il induit toutefois une augmentation de la teneur en NaCaPO<sub>4</sub>, notamment visible sur les clichés MEB de la Figure A14.6). Cependant, l'étude MEB des échantillons refroidis lentement montre que MoO<sub>3</sub> a un effet important sur la microstructure.** Pour P6Mo1<sub>RL</sub> et P6Mo2<sub>RL</sub>, il conduit à la séparation de phases riches en Na + P et Ca + P dans des domaines différents et s'y incorpore. Pour P6Mo3<sub>RL</sub>, il va causer des séparations de phases larges où cristallisent Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaCaPO<sub>4</sub>. Ces **hétérogénéités larges** sont moins bien incorporées dans la matrice vitreuse que celles de plus petite taille des autres échantillons de la série (P6<sub>RL</sub>, P6Mo1<sub>RL</sub>, P6Mo2<sub>RL</sub>), et pourraient donc être délétères pour la durabilité chimique du matériau.

#### B. Influence du phosphore sur l'incorporation du molybdène

Pour estimer l'influence du phosphore sur l'incorporation du molybdène au sein de cette série, nous pouvons comparer les séries Mox et P6Mox. La Figure A14.7 présente l'aspect macroscopique des matériaux et les phases en présence pour les échantillons trempés et refroidis lentement. Concernant les échantillons trempés, peu de différences sont observables pour les phases molybdates entre les deux séries. Pour les échantillons refroidis lentement, la phase cubique apparaît pour des quantités de MoO<sub>3</sub> plus faibles (2 %mol pour P6Mox et 3 %mol pour Mox). Par ailleurs, la comparaison qualitative des diagrammes DRX de Mo3<sub>RL</sub> (Chapitre 5, Figure 7) et P6Mo3<sub>RL</sub> (Chapitre 5, Figure 19) met en évidence que la



crystallisation de  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  est plus importante pour  $\text{Mo}_3\text{P}_{6\text{RL}}$ . Ainsi, **la présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmente la cristallisation de la phase  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .**

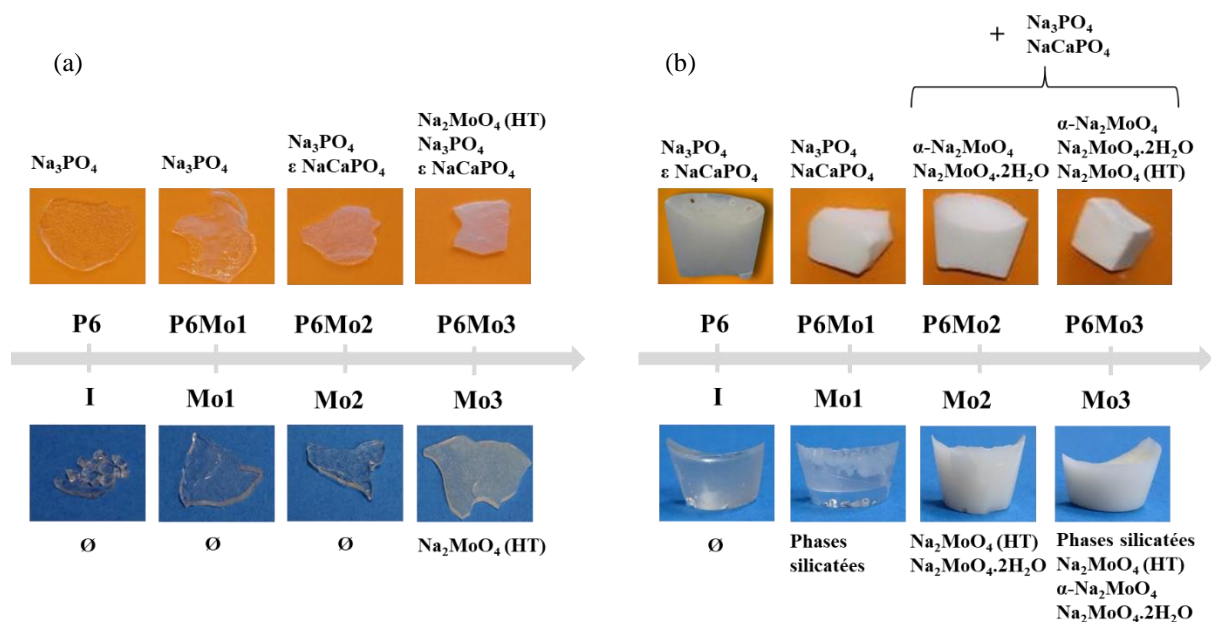


Figure A14.7 : (a) Comparaison des aspects macroscopiques et des phases cristallisées des échantillons des séries Px et  $\text{Mo}_3\text{Px}$  obtenus après trempe du liquide en fusion à 1100 °C, (b) Comparaison des aspects macroscopiques et des phases cristallisées des échantillons des séries Px et  $\text{Mo}_3\text{Px}$  obtenus après refroidissement lent à 1 °C.min<sup>-1</sup> depuis 1100 °C.  $\varepsilon$  signifie qu'il y a uniquement une petite quantité de phase cristallisée et Ø signifie qu'il n'y a aucune phase cristalline.

Pour cette série, les effets d'une incorporation conjointe de P et Mo sont moins marqués que pour la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$  mais les effets observés vont dans le sens d'une augmentation de la séparation de phase et de la cristallisation lors d'une incorporation conjointe de P et Mo. Le fait que l'influence réciproque des deux éléments reste globalement plus ténue que dans le cas de la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$  comparé à  $\text{P6Mox}$  peut s'expliquer par la différence de variation des concentrations d'oxydes dans ces deux séries. En effet, la gamme de modification des concentrations est bien plus faible pour la série  $\text{P6Mox}$  que pour la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$ .  $\text{MoO}_3$  varie de 0 à 3 %mol ici tandis que  $\text{P}_2\text{O}_5$  était modifié de 0 à 8 %mol pour  $\text{Mo}_3\text{P}_8$ . La gamme de variation de compensateurs de charge nécessaire est donc également très différente (voir calcul Annexe 11) : entre P6 et  $\text{P6Mo}_3$ , elle varie d'environ 26 %mol à 28 %mol tandis qu'entre Mo3 et  $\text{Mo}_3\text{P}_8$ , elle passe de 15 %mol à 34 %mol. On comprend donc que le système est beaucoup plus impacté pour la série  $\text{Mo}_3\text{Px}$  que pour la série  $\text{P6Mox}$ .

### Références bibliographiques de l'Annexe 14

- [1] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes, Nova Sciences, New York, 2009.

*Annexes*

- [2] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 774–783.
- [3] S. Tan, The incorporation and solubility of sulphate, chloride and molybdate anions in borosilicate and aluminosilicate glasses, Thèse de doctorat, Université de Sheffield, 2015. <http://etheses.whiterose.ac.uk/9990/>.





## RÉSUMÉ

---

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet DEM'N'MELT dont le but est de vitrifier des déchets de moyenne ou haute activité issus du démantèlement d'installations nucléaires. Les compositions de déchet considérées dans ce manuscrit, riches en  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$  et  $ZrO_2$  et dont l'activité résulte essentiellement du  $^{137}Cs$ , sont basées sur celles des déchets générés par le démantèlement de l'usine UP1 de Marcoule. Leur principale caractéristique est leur variabilité de composition. L'objectif est d'étudier l'incorporation de ces déchets dans un verre aluminoborosilicaté riche en alcalins à 1100 °C.

Le premier axe d'étude consiste à se placer dans un système proche du système industriel (11 oxydes). Il a mis en évidence que  $MoO_3$  et  $P_2O_5$  sont les deux principaux constituants du déchet conduisant à des séparations de phases et/ou des cristallisations. Celles-ci peuvent, dans le cas des phases molybdates, contenir du Cs. Aux teneurs envisagées,  $ZrO_2$  s'incorpore quant à lui dans la matrice sans générer d'hétérogénéités.

Le deuxième axe se concentre sur l'étude structurale et microstructurale des mécanismes d'incorporation de  $P_2O_5$  et  $MoO_3$  dans un système simplifié (6-7 oxydes). Ces éléments sont tout d'abord considérés seuls puis incorporés conjointement. Il apparaît que P et Mo s'insèrent majoritairement sous forme d'entités isolées ( $PO_4^{3-}$  et  $MoO_4^{2-}$ ) du réseau vitreux et que leur incorporation conjointe augmente la tendance à la cristallisation du système.

## MOTS CLÉS

---

Assainissement et démantèlement nucléaire ; verre aluminoborosilicaté ; césium ; incorporation de  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$  et  $ZrO_2$  ; cristallisation ; MEB ; DRX ; RMN ; Raman.

## ABSTRACT

---

This work belongs to the DEM'N'MELT project, which is dedicated to the vitrification of medium or high level radioactive waste coming from the dismantling of nuclear facilities. The waste compositions of this study, riched in  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$  et  $ZrO_2$  which activity is mainly due to  $^{137}Cs$  are close to the ones of the now shutdown UP1 facility (Marcoule). Their main feature is the variability of its composition. This works objective is to study the incorporation of these wastes in an aluminoborosilicate glass riched in alkali oxides at 1100 °C.

The first part of the study will be dedicated to a system close to the industrial one (11 oxides). It highlights that  $MoO_3$  and  $P_2O_5$  are the main waste constituents responsible for phase separation or crystallization. Moreover, molybdate crystalline phases can contain Cs.  $ZrO_2$  incorporate the glassy matrix without leading to heterogeneities.

Then, a simplified system (6-7 oxides) is studied along with the structural and microstructural incorporation mecanisms of  $P_2O_5$  and  $MoO_3$ . These oxides are first considered alone and then added simultaneously. This second study highlights that P et Mo mainly lead to the formation of entities isolated from the glassy network and that their simultaneous addition increase the crystallization tendency.

## KEYWORDS

---

Nuclear decommissioning and dismantling ; aluminoborosilicate glass ; cesium ;  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$  and  $ZrO_2$  incorporation ; crystallization ; SEM ; XRD ; NMR ; Raman.