



**HAL**  
open science

# Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce)

Stéphane Gavarini

► **To cite this version:**

Stéphane Gavarini. Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce). Autre. Université d'Orléans, 2002. Français. NNT: . tel-00002852

**HAL Id: tel-00002852**

**<https://theses.hal.science/tel-00002852>**

Submitted on 21 May 2003

**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.



UFR de Physique Chimie



CRMHT

**THESE**  
PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS  
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

**Discipline : Matériaux**

PAR  
**Stéphane Gavarini**

**Durabilité chimique et comportement à l'irradiation  
des verres quaternaires  $\text{LnYSiAlO}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Ce}$ ),  
matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs  
trivalents**

Soutenue le 25 novembre 2002  
à Orléans

Membres du jury :

- M<sup>me</sup> Chevarier Noëlle** (Rapporteur, Professeur à l'Université de Lyon)
- M. Beauvy Michel** (Rapporteur, Directeur de Recherche au CEA)
- M. Coutures Jean-Pierre** (Directeur de Recherche au CNRS, Président du jury)
- M. Matzen Guy** (Codirecteur de thèse, Directeur de Recherche au CNRS)
- M. Touray Jean-Claude** (Professeur à l'Université d'Orléans)
- M. Trocellier Patrick** (Codirecteur de thèse, Ingénieur CEA)



A mes parents et à mes frères,  
Jonathan et Christophe



## Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à remercier **Patrick Trocellier** (LPS, CEA Saclay) et **Guy Matzen** (CRMHT, CNRS Orléans), pour m'avoir encadré durant ces trois années. Merci pour leur soutien, leurs conseils et leur chaleur humaine qui m'ont grandement facilité la tâche. Je n'oublie pas non plus **Jean-Pierre Coutures** qui est à l'origine de cette thèse.

Merci également à tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail et qui m'ont permis de bénéficier de leurs compétences. Je pense notamment à : **P. Florian** et **A. Douy** (CRMHT, CNRS Orléans), **F. Carrot** et **R. Delmas** (LPS, CEA Saclay), **S. Poissonnet** (SRMP, CEA Saclay), **B. Boizot** (LSI, CEA-Polytechnique), **K.Poulard** et **B. Plantier** (IPN Lyon), **M.J. Guittet** et **M. Gautier-Soyer** (SPCSI, CEA Saclay), **T. Charpentier** (SCM, CEA Saclay) et enfin **S. Djanarthany** (Laboratoire des Géomatériaux, Université de Marne la Vallée).

Une attention particulière également à **l'équipe microsonde** du Laboratoire Pierre Süe pour son aide répétée lors des expériences sur cet instrument, ainsi que plus généralement à **l'ensemble du personnel du LPS et du CRMHT**, chacun m'ayant fait profiter de son expérience à un moment donné de ma thèse.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans faire un clin d'œil à mes complices : **Lamine, Marion, Leslie, Jim, Delphine et Enrique**, pour ne citer qu'eux, qui m'ont permis de passer des moments fantastiques au labo, comme en dehors...









# Sommaire

<u>Page de titre</u> -----	p.1
<u>Remerciements</u> -----	p.5
<u>Sommaire</u> -----	p.9
<u>Liste des figures</u> -----	p.13
<u>Liste des tableaux</u> -----	p.17
<u>Introduction</u> -----	p.19
<u>Chapitre I : Contexte et étude bibliographique</u> -----	p.25
<b>I-1 Généralités</b> -----	p.27
I-1-1 Les déchets nucléaires : origine et composition-----	p.27
I-1-2 La vitrification-----	p.31
I-1-3 Les caractéristiques radioactives du colis nucléaire-----	p.33
I-1-4 Le stockage et l'entreposage-----	p.35
<b>I-2 Le verre</b> -----	p.38
I-2-1 La nature vitreuse : modèles proposés-----	p.38
I-2-2 Comportement des verres à la lixiviation-----	p.43
I-2-2-1 Mécanismes de dissolution-----	p.43
I-2-2-2 Cinétique de dissolution des verres borosilicatés alcalins---	p.46
I-2-2-3 Autres modèles et descriptions-----	p.50
I-2-3 Comportement des verres à l'irradiation-----	p.51
<b>I-3 Les verres quaternaires Ln(Y)SiAlO</b> (Ln = lanthanide)-----	p.52
I-3-1 Comparaison actinides/lanthanides-----	p.52
I-3-2 Choix des compositions-----	p.54
I-3-3 Connaissances sur la structure-----	p.56
I-3-4 Connaissances sur la durabilité chimique-----	p.60
I-3-5 Démarche générale, objectifs et garde-fous-----	p.62
I-3-5-1 Démarche générale-----	p.62
I-3-5-2 Objectifs-----	p.62
I-3-5-3 Garde-fous-----	p.62
<b>Références</b> -----	p.64
<b>Liste des annexes au chapitre I</b> -----	p.66
<u>Chapitre II : Protocoles expérimentaux</u> -----	p.67
<b>II-1 Elaboration et mise en forme des verres</b> -----	p.69
<b>II-2 Expériences de lixiviation</b> -----	p.71
II-2-1 Lixiviation en mode dynamique (appareillage Soxhlet)-	p.71
II-2-2 Lixiviation en mode statique (conteneur Téflon)-----	p.72

<b>II-3 Irradiations externes</b> -----	p.73
II-3-1 Irradiations aux électrons-----	p.73
II-3-2 Irradiations aux ions lourds (Bi <sup>+</sup> )-----	p.77
<b>II-4 Caractérisation de la solution</b> -----	p.78
<b>II-5 Caractérisation du solide</b> -----	p.79
II-5-1 Analyses élémentaires-----	p.79
II-5-1-1 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)-----	p.79
II-5-1-2 Analyses par faisceaux d'ions-----	p.80
II-5-2 Analyses structurales-----	p.86
II-5-2-1 Résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)-----	p.86
II-5-2-2 Spectrométrie Raman-----	p.87
II-5-2-3 Résonance paramagnétique électronique (RPE)-----	p.91
II-5-3 Spectrométrie de photoélectron X (XPS)-----	p.92
II-5-4 Autres techniques-----	p.95
II-5-4-1 Mesures de microdureté-----	p.95
II-5-4-2 Diffraction des rayons X (XRD)-----	p.96
II-5-4-3 Calorimétrie différentielle (DSC)-----	p.100
<b>Références</b> -----	p.102
<b>Chapitre III : Propriétés et structure des verres sains LaYSiAlO</b> <b>et CeYSiAlO</b> -----	p.105
<b>III-1 Propriétés macroscopiques</b> -----	p.107
III-1-1 Aspect général des verres-----	p.107
III-1-2 Diffraction des rayons X -----	p.108
III-1-3 Mesures de températures de transition vitreuse-----	p.109
III-1-4 Mesures de densité-----	p.111
III-1-5 Mesures de dureté-----	p.112
<b>III-2 Caractérisation élémentaire</b> -----	p.113
III-2-1 Hydratation superficielle des verres sains (ERDA)-----	p.113
III-2-2 Compositions expérimentales et homogénéité des verres sains-----	p.115
<b>III-3 Approche thermodynamique</b> -----	p.116
<b>III-4 Caractérisation structurale</b> -----	p.118
III-4-1 Résonance magnétique nucléaire du solide haute résolution (RMN MAS) -----	p.118
III-4-1-1 RMN MAS <sup>29</sup> Si-----	p.118
III-4-1-2 RMN MAS <sup>27</sup> Al-----	p.121
III-4-2 Spectrométrie Raman-----	p.124
III-4-3 Résonance paramagnétique électronique (RPE) -----	P.128
<b>Conclusions</b> -----	p.129
<b>Références</b> -----	p.131
<b>Liste des annexes au chapitre III</b> -----	p.132

Chapitre IV : Durabilité chimique des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO----- p.133

**IV-1 Vitesses initiales de dissolution**----- p.135

IV-1-1 Lixiviations en mode dynamique----- p.135

IV-1-1-1 Evolution du pH en fonction du temps----- p.135

IV-1-1-2 Relâchements en solution de Al, Y, La et Ce----- p.137

IV-1-1-3 Relâchements en solution du silicium----- p.139

IV-1-1-4 Discussion : rôle de la solubilité des éléments----- p.140

IV-1-2 Lixiviations en mode statique à faible S/V----- p.144

IV-1-3 Analyse des verres lixiviés en mode dynamique----- p.146

IV-1-3-1 Verres au lanthane----- p.146

IV-1-3-2 Verres au cérium----- p.150

**IV-2 Influence du pH sur la durabilité chimique des verres**-- p.155

IV-2-1 Analyse des lixiviats----- p.156

IV-2-1-1 Evolution du pH en fonction du temps----- p.156

IV-2-1-2 Pertes de masse normalisées----- p.158

IV-2-1-3 Solubilité des éléments en fonction du pH----- p.159

IV-2-1-4 Résumé et discussion----- p.163

IV-2-2 Analyse des verres altérés aux différents pH----- p.164

IV-2-2-1 Images en électrons secondaires (MEB)----- p.164

IV-2-2-2 Analyse en émission X induite (MEB-EDS)----- p.167

IV-2-3 Influence de la composition du verre----- p.172

IV-2-4 Discussion sur les mécanismes de dissolution----- p.176

IV-2-4-1 Verres au lanthane----- p.176

IV-2-4-2 Verres au cérium----- p.178

IV-2-4-3 Verre R7T7 L----- p.179

**Conclusions**----- p.179

**Références**----- p.181

**Liste des annexes au chapitre IV**----- p.182

**Liste des articles publiés ou soumis sur le sujet**----- p.182

Chapitre V : Irradiations externes des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO aux électrons et aux ions lourds----- p.189

**V-1 Irradiation aux électrons (b)**----- p.191

V-1-1 Effets de l'irradiation  $\beta$  sur la composition des verres-- p.191

V-1-2 Effets de l'irradiation  $\beta$  sur la dureté des verres----- p.192

V-1-3 Effets de l'irradiation  $\beta$  sur la structure des verres----- p.193

V-1-3-1 RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ ----- p.193

V-1-3-2 Raman----- p.195

V-1-4 Effets de l'irradiation  $\beta$  sur la création de défauts----- p.196

V-1-4-1 Cas du verre LaY3----- p.197

V-1-4-2 Cas du verre CeY1----- p.198

V-1-4-3 Cas des autres compositions de verres----- p.198

V-1-5 Effet de l'irradiation  $\beta$  sur la durabilité des verres----- p.201

V-1-5-1 Evolution du pH en fonction du temps----- p.201

V-1-5-2 Pertes de masse normalisées----- p.201

<b>V-2 Irradiations aux ions lourds (I.L.)</b> -----	p.204
V-2-1 Effets de l'irradiation aux I.L. sur la composition-----	p.204
V-2-1-1 Recul élastique (RBS)-----	p.204
V-2-1-2 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)-----	p.206
V-2-2 Effets de l'irradiation aux I.L. sur la dureté des verres-----	p.207
V-2-3 Effet de l'irradiation aux I.L. sur la durabilité chimique-----	p.209
V-2-3-1 Evolution du pH en fonction du temps-----	p.209
V-2-3-2 Pertes de masse normalisées-----	p.210
V-2-3-3 Analyse des verres irradiés et altérés-----	p.212
V-2-4 Discussion : représentativité des irradiations-----	p.217
<b>Conclusions</b> -----	p.219
<b>Références</b> -----	p.220
<b>Liste des articles publiés ou soumis sur le sujet</b> -----	p.220
<u>Conclusion générale</u> -----	p.225
<u>Perspectives</u> -----	p.231
<u>Annexes</u> -----	p.235
<b><u>Annexes au chapitre I</u></b> -----	p.237
<u>Annexe I-1</u> : Texte de la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires-----	p.239
<u>Annexe I-2</u> : Inventaire succinct des matrices potentielles d'immobilisation de radioéléments à vie longue-----	p.243
<u>Annexe I-3</u> : Four à induction directe (système d'autocreuset)-----	p.245
<u>Annexe I-4</u> : Principe de la RMN du solide haute résolution-----	p.247
<b><u>Annexes au chapitre III</u></b> -----	p.261
<u>Annexe III-1</u> : Enthalpies libres d'hydratation et de formation des oxydes simples ( $MO_2$ et $M'_2O_3$ , avec $M = Si, Ce$ et $M' = La, Y, Al$ )-----	p.263
<b><u>Annexes au chapitre IV</u></b> -----	p.265
<u>Annexe IV-1</u> : Spectres XPS réalisés sur le verre LaY1 altéré en mode dynamique durant 3 mois ; raies d'émission Si 2s et Y 3d-----	p.267
<u>Annexe IV-2</u> : Composition nominale et expérimentale du verre R7T7 L déterminées par activation neutronique et émission gamma induite par particules (PIGE)-----	p.269
<u>Annexe IV-3</u> : Données thermodynamiques et courbes de solubilité des composés de référence à 25°C et 100°C-----	p.271
<u>Annexe IV-4</u> : Modélisation schématique des mécanismes de dissolution des verres CeYSiAlO-----	p.275
<b>Coordonnées de l'auteur</b> -----	p.279

# Liste des figures

## Figures du chapitre I :

- Figure I-1 :** Arbre résumé de la gestion des déchets nucléaires (extrait de [3])
- Figure I-2 :** Schéma de composition du combustible, extrait du journal de Saclay n°15 [3]
- Figure I-3 :** Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue (extrait de [8])
- Figure I-4 :** Procédé de vitrification continu à deux étapes (figure extraite de [8])
- Figure I-5 :** Photo d'un conteneur en acier :  $\varnothing$  ext. 43 cm, vol. = 170 l., et du verre à l'intérieur : vol. = 150 l. (photo extraite de [3]).
- Figure I-6 :** Dose  $\alpha$  cumulée déposée dans le verre nucléaire R7T7 « eau légère » en fonction du temps (courbe extraite de [9])
- Figure I-7 :** Vue en écorché des puits contenant des étuis de déchets dans un entrepôt en subsurface (figure extraite de [8])
- Figure I-8 :** Phases schématisées de l'évolution tardive des colis de déchets en champ proche dans un stockage en formation géologique profonde [8]
- Figure I-9 :** Modèle simplifié des voies de transfert dans la biosphère (figure extraite de [8])
- Figure I-10 :** Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température
- Figure I-11 :** Modèle vitreux SMC selon Goodman (1985), [13]
- Figure I-12 :** Représentation schématique de la structure d'un composé hypothétique de formule  $A_2O_3$  (a) cristallin (b) vitreux, selon Zachariasen [9]
- Figure I-13 :** (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [14, 16]
- Figure I-14 :** Modèle du réseau aléatoire modifié selon Greaves (1985) [21]
- Figure I-15 :** Représentation schématique d'un verre altéré par l'eau d'après [32]
- Figure I-16 :** Les 5 types de surfaces altérées selon Hench [34]
- Figure I-17 :** Lixiviation du verre inactif R7T7 à 100°C NL(B) en mode statique (approche saturation) et dynamique ( $V_0$ ) [9].
- Figure I-18 :** Compositions des verres La(Ce)SiAlO élaborés (a), et domaines de formation vitreuse des verres LnSiAlO (Ln = lanthanide), d'après Ménard [76]
- Figure I-19 :** Spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  (spectre extrait de la thèse de Guillopé (1999) [77])
- Figure I-20 :** RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  1D, spectre extrait du mémoire de thèse de Sophie Guillopé [77]
- Figure I-21 :** RMN-MQMAS  $^{27}\text{Al}$  2D pour une verre LaYSiAlO (spectre extrait de la thèse de Guillopé (1999) [77])
- Figure I-22 :** Solubilité de l'oxyde, de l'hydroxyde et des carbonates de Nd (à 200°C) comparées aux relâchements en solution des verres NdSiAlO(N) (noté SiAlO et SiAlON), altérés en eau pure à 200°C (figure extraite de [6])
- Figure I-23 :** Schéma des expériences d'irradiations externes aux ions lourds

## Figures du chapitre II :

- Figure II-1 :** Schéma du creuset en platine et de sa coque en sillimanite
- Figure II-2 :** Four à effet joule à froid et pendant le basculement lors de la coulée du verre.
- Figure II-3 :** Colonne Soxhlet (a), ballon et nacelle (b) utilisés pour les expériences de lixiviation dynamique (mesure de  $V_0$ )
- Figure II-4 :** Conteneurs et panier en en Téflon utilisés pour les lixiviations statiques
- Figure II-5 :** Montage utilisé pour les irradiations aux électrons
- Figure II-6 :** Pouvoir d'arrêt ( $dE/dx$ ) des électrons dans l'aluminium
- Figure II-7 :** Simulation SRIM2000 de la pénétration dans le verre LaYSiAlO des ions  $\text{Bi}^+$  de 200 keV
- Figure II-8 :** Dépendance en énergie des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire des ions dans la matière
- Figure II-9 :** Histoire d'un ion pénétrant dans un solide
- Figure II-10 :** Distribution des parcours dans le verre LaYSiAlO (composition moyenne) pour des ions  $\text{Bi}^+$  de 200 keV
- Figure II-11 :** Volume d'interaction entre le faisceau d'électrons de quelques keV et le solide (figure extraite de [7])
- Figure II-12 :** Principales interactions exploitables à des fins analytiques
- Figure II-13 :** Représentation des interactions entre l'ion incident et un milieu dense (figure extraite de [9])
- Figure II-14 :** Représentation schématique d'un spectre RBS pour des  $\alpha$  de 3 MeV (figure extraite de [10])

**Figure II-15** : Géométrie utilisée pour l'analyse des reculs élastiques d'ions légers (ERDA)  
**Figure II-16** : Spectre ERDA pour un Mica de formule chimique :  $6\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$   
**Figure II-17** : Photo de la chambre d'analyse de la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe (CEA Saclay)  
**Figure II-18** : Description schématique d'une expérience RMN à impulsion [22]  
**Figure II-19** : Représentation de la rotation du rotor à l'angle magique autour de l'axe du champ magnétique  $B_0$  à la vitesse  $\omega_{\text{rot}}$   
**Figure II-20** : Schéma simplifié du rayonnement incident (laser), transmis et diffusé (signal Raman) par la matière  
**Figure II-21** : Spectre Raman en nombre d'ondes relatif, raies Rayleigh, Stokes et anti-Stokes (figure extraite de [24])  
**Figure II-22** : Interaction photons-matière : courbe d'absorption des photons X dans un élément lourd : le plomb (figure extraite de [28])  
**Figure II-23** : Correspondance entre les transitions physiques de photo-ionisation d'un niveau de cœur, les orbitales monoélectroniques et les pics ESCA dans un élément léger : le néon (figure extraite de [28])  
**Figure II-24** : Représentation schématique d'une mesure de dureté par essai de pénétration  
**Figure II-25** : Courbe de charge et de décharge lors d'une indentation (figure extraite de [9])  
**Figure II-26** : Empreinte laissée par la pointe diamant lors d'une indentation (figure extraite de [9]).  
**Figure II-27** : Photo au microscope optique d'une ligne d'indentation sur un acier (figure extraite de [9])  
**Figure II-28** : Etalonnage en charge du nanoindenteur (figure extraite de [9])  
**Figure II-29** : Lignes de nanoindentations réalisées sur les verres  
**Figure II-30** : Expérience de diffraction des rayons X (figure extraite de [35])  
**Figure II-31** : Géométrie expliquant la loi de Bragg (figure extraite de [32])  
**Figure II-32** : Schéma de la tête de mesure de la DSC  
**Figure II-33** : Détermination de  $T_g$  par DSC [25]

### **Figures du chapitre III :**

**Figure III-1** : Photo des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO après recuit et première taille grossière  
**Figure III-2** : Photo prise au microscope optique de cristaux de platine emprisonnés dans le verre et provenant du creuset de fusion  
**Figure III-3** : Spectres XRD d'un verre au lanthane et d'un verre au cérium de composition analogue (LaY1/CeY2)  
**Figure III-4** : Mesure de  $T_g$  par DSC sur une verre au lanthane  
**Figure III-5** : Faisceau de courbes de charge et de décharge pour une profondeur d'indentation et un échantillon donné  
**Figure III-6** : Spectres ERDA à différents niveaux de polissage pour le verre sain LaY1 avec des  $^4\text{He}^+$  de 1.8 MeV  
**Figure III-7** : Profil en profondeur de l'hydrogène obtenu à l'aide du logiciel Gaby pour un verre sain au lanthane poli à 0,3  $\mu\text{m}$ .  
**Figure III-8** : Spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour les trois verres au lanthane LaY1, 2, 3  
**Figure III-9** : Déconvolution du spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du verre LaY2  
**Figure III-10** : Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  pour les verres au cérium et un verre au lanthane.  
**Figure III-11** : Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  pour le verre CeY2 et différents temps de recyclage.  
**Figure III-12** : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour les trois compositions de verres au lanthane.  
**Figure III-13** : Déconvolution d'un spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour le verre sain LaY3.  
**Figure III-14** : Spectre MQ-MAS  $^{27}\text{Al}$  réalisé sur le verre LaY1 (Spectromètre 500 MHz)  
**Figure III-15** : Spectres Raman des verres de composition analogue LaY3 et CeY1  
**Figure III-16** : Comparaison des spectres Raman (entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du fond pour les verres au lanthane (a) et au cérium (b).  
**Figure III-17** : Comparaison du signal Raman entre  $800$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  (stretching des groupements Si-O-Si/Al-O-Al/Al-O-Si) pour les verres de composition analogue LaY3 et CeY1.  
**Figure III-18** : Comparaison des spectres Raman pour les verres CeY1 et CeY2.  
**Figure III-19** : Spectres RPE obtenus pour les trois verres sains au cérium (a) et les deux verres sains au lanthane (b)

### **Figures du chapitre IV :**

**Figure IV-1** : Evolution du pH des lixiviats de 0 à 33 jours pour les différentes compositions de verres altérés en mode dynamique

**Figure IV-2 :** Pertes de masses normalisées de 1 à 4 mois de lixiviation pour les verres LaY1 (a), LaY2 (b) et LaY3 (c); prélèvements effectués après acidification du ballon de chauffage.

**Figure IV-3 :** Comparaison des relâchements en solution après 1 mois de lixiviation avec les solubilités théoriques de composés de référence à 100°C.

**Figure IV-4 :** Images en électrons secondaires de la surface du verre LaY3 altéré en mode dynamique 13 jours (a), 30 jours (b) et 90 jours (c).

**Figure IV-5 :** Allure d'une zone d'altération concentrique après 90 jours de lixiviation dynamique (verre LaY3)

**Figure IV-6 :** Cartographies RBS et PIXE d'une zone concentrique d'altération (verre LaY3 lixivié 1 mois en dynamique); images réalisées à la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe avec des  $^4\text{He}^+$  de 1 MeV

**Figure IV-7 :** Cartographies en émission X (+ image en électrons secondaires) réalisées au MEB-EDS sur une coupe transverse du verre LaY3 altéré 1 mois en dynamique.

**Figure IV-8 :** Spectres  $\mu\text{ERDA}$  (a) obtenus sur le verre LaY3 avant et après altération; simulations à l'aide du logiciel "Gaby" (b).

**Figure IV-9 :** Image en électrons secondaires d'une région de la surface du verre CeY1 altéré 3 mois en dynamique.

**Figure IV-10 :** Spectres XPS dans la région des raies 3d du cérium pour : la référence  $\text{CeO}_2$  (a), le verre sain CeY2 (b) et le verre CeY2 altéré 1 mois en dynamique (c)

**Figure IV-11 :** Spectres XPS dans la région d'énergie de liaisons correspondant aux raies Y 3d et Si 2s, pour le verre sain CeY2 (a) et le verre CeY2 altéré 1 mois en dynamique (b)

**Figure IV-12 :** Spectres de diffraction X (raie  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ) obtenus sur une référence  $\text{CeO}_2$ , le verre CeY2 sain (trait noir) et le verre CeY2 altéré (trait gris).

**Figure IV-13 :** Evolution libre du pH en fonction du temps durant la lixiviation des verres LaY1 (a), CeY2 (b) et "R7T7 L" (c).

**Figure IV-14 :** Pertes de masse normalisées :  $\text{pH}_i = 2$  (a), 5,5 (b), 10 (c) et 13 (d), après un mois de lixiviation pour les verres LaY1, CeY2 et R7T7 L

**Figure IV-15 :** Courbes " $\log[i] = f(\text{pH})$ " avec [i] la teneur totale de l'élément i en  $\text{mol.l}^{-1}$ , calculés à partir des constantes d'équilibre à 90°C (voir annexe IV-3).

**Figure IV-16 :** Pertes de masse normalisées après 2 mois d'altération du verre LaY1 à  $\text{pH}_i = 1$ .

**Figure IV-17 :** Images en électrons secondaires des verres CeY2 (a), LaY1 (b)(surface inclinée de 45°) et R7T7 L (c) (section transverse) altérés 1 mois à  $\text{pH}_i = 2$ .

**Figure IV-18 :** Images en électrons secondaires de la surface des verres LaY1 (a) et CeY2 (b) après lixiviation pendant 1 mois ( $\text{pH}_i = 5,5$ ).

**Figure IV-19 :** Images en électrons secondaires de la surface du verre CeY2 après lixiviation pendant 1 mois ( $\text{pH}_i = 10$ ).

**Figure IV-20 :** Images en électrons secondaires après lixiviation pendant 1 mois ( $\text{pH}_i = 13$ ) de la surface (a) et d'une section transverse (b) du verre CeY2; des morceaux restant de la pellicule d'altération du verre R7T7 L (c).

**Figure IV-21 :** Spectres XPS (raies Si 2s et Y 3d) du verre LaY1 non altéré et altéré 1 mois à  $\text{pH}_i = 13$  en mode statique

**Figure IV-22 :** Cartographies X élémentaires réalisées au MEB-EDS sur une section transverse du verre LaY1 altéré à  $\text{pH}_i = 5,5$ .

**Figure IV-23 :** Cartographies X élémentaires réalisées au MEB-EDS sur une coupe transverse du verre LaY1 altéré 1 mois en mode statique à  $\text{pH}_i = 2$

**Figure IV-24 :** Cartographies X élémentaires sur une section transverse d'un échantillon de verre R7T7 L altéré à  $\text{pH}_i = 2$  pendant 1 mois.

**Figure IV-25 :** Pertes de masse normalisées pour les verres  $\text{LaY}_i$  (i = 1 à 3) et les verres  $\text{CeY}_j$  (j = 1 à 2) altérés pendant 1 mois à  $\text{pH}_i = 2, 5,5$  et 13.

**Figure IV-26 :** Image en électrons secondaires de la surface du verre CeY1 altéré 1 mois à  $\text{pH}_i = 5,5$  en mode statique à 90 °C.

## **Figures du chapitre V :**

**Figure V-1 :** Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour le verre LaY3 sain et irradié à  $2,4.10^9$  Gy

**Figure V-2 :** Spectres Raman globaux pour les verres LaY3 (a) et CeY1 (b) irradiés et non irradiés

**Figure V-3 :** Spectres Raman ( $800-1100 \text{ cm}^{-1}$  : espèces  $\text{Q}_n$ , n = 1 à 4) des verres LaY3 (a) et CeY1 (b) irradiés et non irradiés après retrait du signal de fond

**Figure V-4 :** Spectres RPE obtenus sur le verre LaY3 avant et après irradiation (dose =  $2,4.10^9$  Gy)

**Figure V-5 :** Spectres RPE obtenus sur le verre CeY1 avant et après irradiation (dose =  $2,4.10^9$  Gy)

**Figure V-6 :** Spectres RPE pour les verres LaY1 (a) et LaY2 (b) irradiés (dose =  $2,4.10^9$  Gy) et non irradiés



**Figure V-7** : Spectres RPE pour le verre CeY2 irradié (dose =  $2,4 \cdot 10^9$  Gy) et non irradié

**Figure V-8** : Evolution du pH de la solution lixivante avec le temps pour les lixiviations des verres LaY3 (a) et CeY1 (b) irradiés et non irradiés

**Figure V-9** : Pertes de masse normalisées en fonction du temps :  $PMN_{Si}$  (a, b),  $PMN_{Si}$  (c, d),  $PMN_{Si}$  (e, f),  $PMN_{La/Ce}$  (g, h)

**Figure V-10** : Spectre RBS ( $^4He^+$  de 1,8 MeV) obtenu sur des échantillons de verre CeY2 non irradié et irradié avec des ions  $Bi^+$  de 200 keV

**Figure V-11** : Simulation SIMNRA du spectre RBS obtenu sur le verre CeY2 irradié aux ions  $Bi^+$

**Figure V-12** : Schéma de la section transverse d'un échantillon de verre irradié aux ions  $Bi^+$  de 200 keV

**Figure V-13** : Spectres XPS obtenus sur les verres LaY1 (a, b) et CeY2 (c, d) : raies Si 2s, Y 3d et Si 2p, Al 2s, La 4d

**Figure V-14** : Valeurs de dureté (en Gpa) en fonction de la profondeur d'indentation (100, 200, 500 et 1000 nm), pour les verres LaY1 et CeY2 avant et après irradiation

**Figure V-15** : Evolution du pH en fonction du temps pour les verres LaY1 (a) et CeY2 (b) irradiés et non irradiés

**Figure V-16** : Pertes de masse normalisées en fonction du temps pour les verres LaY1 et CeY2 irradiés et non irradiés :  $PMN_{Si}$  (a, b),  $PMN_{Al}$  (c, d),  $PMN_Y$  (e, f) et  $PMN_{La/Ce}$  (g, h)

**Figure V-17** : Pellicule d'altération observée en électrons secondaires pour le verre CeY2 irradié puis altéré

**Figure V-18** : Photo prise au microscope optique de la surface du verre LaY1 à la frontière d'irradiation, après altération

**Figure V-19** : Image en électrons secondaires (MEB) du verre LaY1 à la frontière d'irradiation, après altération

**Figure V-20** : Image en électrons secondaires et cartographies X élémentaires de la frontière d'irradiation du verre LaY1 après altération

**Figure V-21** : Spectres RBS obtenus sur les verres LaY1 (a) et CeY2 (b) avec un faisceau incident de particules  $^4He^+$  d'énergie 1,8 MeV

**Figure V-22** : Représentation schématique de la migration des ions  $Y^{3+}$  et  $Ln^{3+}$  et de la ségrégation des ions  $Y^{3+}$  en surface lors de l'implantation des verres en bismuth

## **Figures annexes :**

**Figure A-I-3-1** : Système d'autocreuset ; four à induction directe (figure extraite de [1])

**Figure A-I-4-1** : Interaction Zeeman et quadrupolaire du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>nd</sup> ordre pour un spin 3/2 (figure extraite de [1])

**Figure A-I-4-2** : Les différentes étapes d'une expérience RMN (figure extraite de [1])

**Figure A-I-4-3** : Rotation à l'angle magique

**Figure A-I-4-4** : Bandes de rotation pour spectre MAS sur  $I = 1/2$  (figure extraite de [2])

**Figure A-I-4-5** : Polynômes de Legendre (figure extraite de [2])

**Figure A-I-4-6** : Echo de Han représentation vectorielle de l'aimantation et séquence de pulse (figures extraites de [3])

**Figure A-I-4-7** : Séquence de pulses pour une expérience CPMAS (figure extraite de [3])

**Figure A-I-4-8** : Comportement des deux aimantations pendant le contact (figures extraites de [3])

**Figure A-IV-1-1** : Spectres XPS obtenus sur les verres LaY1 sain et altéré, raies Si 2s et Y 3d

**Figure A-IV-3-1** : Points expérimentaux (verres lixiviations 1 mois à 90°C en statique) et courbes de solubilité à 25°C pour les éléments Al ( $Al(OH)_3$ ), Si ( $SiO_2$ ), Y ( $Y(OH)_3$ ), La ( $La(OH)_3$ ) et Ce ( $Ce(OH)_3$  et  $CeO_2$ )

**Figure A-IV-3-2** : Points expérimentaux (verres lixiviations 1 mois à 90°C en statique) et courbes de solubilité à 90°C pour les éléments Al ( $Al(OH)_3$ ), Si ( $SiO_2$ ), Y ( $Y(OH)_3$ ), La ( $La(OH)_3$ ) et Ce ( $Ce(OH)_3$  et  $CeO_2$ )

# Liste des tableaux

## Tableaux du chapitre I :

**Tableau I-1 :** Classification par catégories des déchets nucléaires en France.

**Tableau I-2 :** Composition des déchets de haute activité provenant d'une tonne d'uranium retraité à La Hague [3]

**Tableau I-3 :** périodes et activités de quelques actinides (d'après [5])

**Tableau I-4 :** Composition du verre « Eau légère » R7T7 (REP UOX1, SON681817L1C2A2Z1) [4, 9]

**Tableau I-5 :** Caractéristiques des interactions rayonnement/matière (extrait de [9])

**Tableau I-6 :** Caractéristiques notables des milieux naturels argileux et granitiques

**Tableau I-7 :** Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Zachariassen [14]

**Tableau I-8 :** Electronégativité des éléments de la classification périodique selon l'échelle de Pauling [15]

**Tableau I-9 :** Force de liaison de quelques oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs, d'après Sun [19]

**Tableau I-10 :** Configuration électronique, degrés d'oxydations et rayons ioniques de quelques terres rares, actinides et de l'yttrium.

**Tableau I-11 :** Compositions théoriques des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO élaborés.

**Tableau I-12 :** Rapport élémentaires pour les différentes compositions de verres

**Tableau I-13 :** Gamme de déplacement chimique en fonction de l'entité  $Q^n$  [77]

**Tableau I-14 :** Résultats de la déconvolution des spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  pour les verres LaSiAlO et LaYSiAlO d'après Guillopé [77]

**Tableau I-15 :** Gamme de déplacement chimique en fonction de l'entité  $\text{Al}_{IV}$ ,  $\text{Al}_V$  et  $\text{Al}_{VI}$

**Tableau I-16 :** Résultats des fits des spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS pour les verres LaSiAlO et LaYSiAlO étudiés par Guillopé [77]

**Tableau I-17 :** Force de champ ( $q/r^2$ ) pour quelques éléments

## Tableaux du chapitre II :

**Tableau II-1 :** Résumé des caractéristiques des techniques de caractérisation élémentaire du solide utilisées dans ce travail (données extraites de [11])

## Tableaux du chapitre III :

**Tableau III-1 :** Valeurs de  $T_g$  déterminées par DSC

**Tableau III-2 :** Densités des verres déterminées par double pesée eau/air.

**Tableau III-3 :** Duretés superficielles en GPa pour différentes profondeurs (charges) d'indentation

**Tableau III-4 :** Compositions nominales et expérimentales des verres sains en % atomique (mesures au MEB-EDS)

**Tableau III-5 :** Rapports élémentaires nominaux et expérimentaux pour les verres sains.

**Tableau III-6 :** Ecarts types entre les mesures au MEB-EDS pour chaque teneur élémentaire

**Tableau III-7 :** Pourcentages molaires et enthalpies libres d'hydratation et de formation des verres, calculés à partir des composés d'origine

**Tableau III-8 :** Résultats de la déconvolution des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour les trois compositions de verres au lanthane.

## Tableaux du chapitre IV :

**Tableau IV-1 :** Vitesses initiales de dissolution calculées à partir des relâchements mesurés en solution après 1 mois de lixiviation dynamique à 100°C.

**Tableau IV-2 :** Vitesses initiales de dissolution des verres  $\text{LnYSiAlO}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Ce}$ ):  $V_0$  (Si) en  $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ ; prélèvements effectués après 1 mois de lixiviation sans acidification préalable du ballon de chauffage.

**Tableau IV-3 :** Vitesses initiales de dissolution  $V_0$  (Si) après 4 jours de lixiviation en mode statique à 90°C et avec un rapport  $S/V \approx 0.06 \text{ cm}^{-1}$

**Tableau IV-4 :** Résultats de la décomposition des raies de photoélectrons  $\text{Ce } 3d_{5/2}$  et  $\text{Ce } 3d_{3/2}$  à partir de gaussiennes lorentziennes

**Tableau IV-5 :** Teneurs expérimentales mesurées en solution après 1 mois de lixiviation et solubilité théorique des composés suivants :  $\text{SiO}_2$  vitreuse,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsite),  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  et  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ .

**Tableau IV-6 :** Pourcentages de colloïdes et/ou de particules dans les teneurs mesurées en solution, déterminés par ultrafiltration des lixiviats avant acidification.

**Tableau IV-7 :** Résultats de la quantification des spectres ponctuels d'émission X (MEB-EDS) pour chaque composition de verre altérés à différents pH.

**Tableau IV-8 :** Epaisseur et composition de la couche superficielle mise en évidence par MEB-EDS sur les verres LaY1, CeY2 et R7T7 L lixiviés à  $pH_i = 2, 5, 5, 10$  (sauf R7T7) et 13.

**Tableau IV-9 :** Epaisseurs équivalentes de verre altéré (E.E.V.A.), calculées sur la base des relâchements en silicium (ou en aluminium) mesurés en solution.

### **Tableaux du chapitre V :**

**Tableau V-1 :** Résultats de l'analyse au MEB-EDS des verres LaY3 et CeY1 irradiés aux électrons et non irradiés (dits "sains")

**Tableau V-2 :** Intensité du signal d'émission X (analyse au MEB-EDS) pour la raie de l'oxygène (coups/seconde) et déviations standards entre les mesures.

**Tableau V-3 :** Duretés superficielles (indentations à 1000 nm) pour les verres LaY3 et CeY1 sains et irradiés à  $7,1.10^8$  Gy et  $2,4.10^9$  Gy

**Tableau V-4 :** Déplacements chimiques isotropes et répartition de l'aluminium entre les unités  $Al_{IV}$ ,  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  pour le verre LaY1 irradié et non irradié

**Tableau V-5 :** Composition et épaisseurs des différentes couches utilisées afin de simuler par le logiciel SIMNRA les spectres expérimentaux

### **Tableaux Annexes :**

**Tableau A-I-2-1 :** Matrices globales et spécifiques étudiées pour l'immobilisation des déchets nucléaires

**Tableau A-III-1-1 :** Enthalpies libres d'hydratation et de formation des oxydes simples (données extraites de [1])

**Tableau A-IV-5-1 :** Concentrations nominales et expérimentales du verre R7T7 L déterminées par PIGE et AN

**Tableau A-IV-5-2 :** Caractéristiques des réactions nucléaires utilisées pour doser les éléments Li, B, Na, Al et Si au sein du verre R7T7 L

**Tableau A-IV-1-1 :** Rapports élémentaires Y/Si, La/Si+Al et Al/Si calculés à partir de la décomposition des spectres XPS à l'aide de gaussiennes-lorentziennes (après soustraction du fond de Shirley)

**Tableau A-IV-3-1 :** Enthalpies de formation des composés susceptibles de se former en solution lors de l'altération des verres LaYSiAlO, CeYSiAlO et R7T7 [1-3]

# **Introduction**



L'industrie nucléaire génère des déchets radioactifs dont la nature et l'activité diffèrent selon qu'ils proviennent de la filière énergétique, médicale ou militaire. La gestion de ces déchets constitue une préoccupation majeure pour les pays concernés dans l'optique de la préservation de l'environnement. L'opinion publique joue également un rôle important au travers de la pression qu'elle fait peser sur les gouvernements à propos de ce sujet sensible. L'enjeu est en effet considérable, en particulier en France où l'énergie nucléaire représente 75% de la production totale d'électricité. Le nucléaire reste une énergie difficilement remplaçable à court terme dans notre pays, malgré les progrès de la recherche concernant d'autres sources d'énergie dites propres basées sur l'exploitation de ressources naturelles (soleil, eau, vent...). Dans ce contexte où l'aspect économique et politique interviennent grandement, il est nécessaire de trouver des solutions scientifiques acceptables concernant l'avenir des déchets radioactifs.

Plusieurs pays dont le Canada et les Etats-Unis ont déjà fixé leur politique sur le sujet en adoptant le stockage direct des combustibles irradiés ce qui permet d'éviter tout retraitement. Actuellement, la France privilégie le confinement global qui consiste à disposer l'ensemble des déchets ultimes, après recyclage de l'uranium et du plutonium, dans une matrice (le verre borosilicate alcalin de la Cogema, dit R7T7) présentant une grande tolérance vis à vis des produits de fission. Ainsi, les déchets nucléaires sont vitrifiés à la Hague, puis les colis (verre + container en acier) sont entreposés en surface ou sous une dalle de béton de quelques mètres d'épaisseur. Cette méthode de stockage n'est cependant pas définitive en France contrairement à d'autres pays. D'autres voies sont envisagées parmi lesquelles la séparation poussée qui permettrait de retraiter les radioéléments par transmutation et ainsi de diminuer considérablement la quantité de déchets. Cette technologie est connue mais dans l'hypothèse où la transmutation ne pourrait pas aboutir techniquement ou économiquement, une solution alternative serait le stockage sélectif des actinides mineurs (Am, Cm, Np, Pu) et des autres radioéléments à vie longue ( $^{129}\text{I}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ...) qui constituent l'essentiel de la radioactivité du colis après 300 ans. Ce mode de stockage permettrait l'utilisation de matrices aux propriétés spécifiquement adaptées et augmenterait ainsi l'efficacité du confinement. Afin de limiter encore les risques de contamination de la biosphère, il est envisagé d'enfouir les colis ainsi obtenus en site géologique profond de manière réversible ou irréversible. Cette option suscite néanmoins encore l'émotion du grand public dont l'inquiétude exige des garanties scientifiques solides. Parmi les risques liés à l'enfouissement, se trouve notamment celui de l'érosion du colis par l'eau interstitielle contenue dans les porosités de la roche naturelle (argile ou granite), laquelle pourrait entraîner une dissémination des radionucléides dans la géosphère puis dans la biosphère. Afin de réduire les possibilités d'un tel scénario, il est nécessaire d'effectuer une sélection des matrices potentielles présentant les meilleures qualités et notamment en fonction de leur résistance à l'altération dans les conditions de stockage profond.

Devant l'importance d'un tel choix, la France a choisi de donner un cadre politique aux recherches scientifiques au travers de la loi votée au parlement le 30 décembre 1991 qui en définit les axes privilégiés. Cette loi fixe 2006 comme 1<sup>ère</sup> échéance devant déboucher sur un choix des solutions de confinement les plus sûres. C'est dans ce but qu'ont été créés des groupes nationaux de recherche réunis sous le patronyme de PACE (Programme de l'Aval du Cycle Electronucléaire). Parmi eux, le GDR Nomade, créé en 1999, coordonne les recherches en matière de stockage sélectif au niveau national afin de sélectionner les matrices spécifiques potentiellement intéressantes. Les matériaux étudiés dans le cadre de ce programme sont de

nature cristalline (apatite, hollandite, zirconolite...), composite (SynRoc : hollandite + zirconolite + perovskite +  $\text{TiO}_2$ ), vitro-cristalline ou vitreuse.

C'est dans cette dernière catégorie que se trouvent les verres ternaires aluminosilicate de terres rares ( $\text{LnAlSiO}$ , Ln = Lanthanide). Ils ont été étudiés par de nombreux auteurs tout d'abord pour leurs propriétés optiques. Puis des études ont montré que ces verres possédaient également de bonnes propriétés mécaniques, qui étaient, améliorées par la présence d'yttrium au sein de la structure vitreuse. La vitesse initiale de dissolution de ce type de verre à  $100^\circ\text{C}$  en eau dé-ionisée s'est avérée inférieure de deux ordres de grandeur aux verres aluminosilicates tels que le verre basaltique et le verre Cogéma (R7T7). Les vitesses trouvées en présence d'agents complexants des terres rares dans le milieu lixiviant rejoignent cependant celle des verres basaltiques et R7T7, mettant en évidence un rôle particulier des terres rares dans ce type de verre. Ces dernières ont par ailleurs une autre utilité dans le cadre de l'aval du cycle, résultant de leurs propriétés physico-chimiques proches des actinides trivalents dont elles sont de bons analogues non radioactifs. Le suivi du comportement de ces éléments permet d'avoir une bonne idée de celui qu'auraient des radioéléments placés au sein de la structure vitreuse.

Malgré ses propriétés mécaniques et chimiques remarquables, plusieurs facteurs intervenant dans le stockage de déchets radioactifs restent à étudier dans le cas des verres  $\text{Ln(Y)SiAlO}$ . L'une des inconnues les plus importantes concerne sa tenue à l'irradiation. La nature de la particule ( $\beta$ ,  $\gamma$ , ions lourds...), la dose et le débit de dose sont des paramètres pouvant influencer sur la formation des défauts d'irradiation. Les conséquences de ces défauts sur la durabilité chimique du verre restent mal connues. Dans le cas des verres  $\text{Ln(Y)SiAlO}$ , aucune étude n'a, à notre connaissance, été menée sur ce sujet. D'autres facteurs restent également à étudier afin de mieux comprendre le comportement à l'altération de ce verre. Parmi ceux-ci se trouve le pH du milieu lixiviant qui peut jouer sur la formation de phases secondaires et contribuer ainsi à accélérer ou à ralentir considérablement la cinétique de dissolution du matériau.

Ce travail de thèse, a pour objet l'étude du verre quaternaire  $\text{LnYSiAlO}$  (Ln = La ou Ce) comme matrice potentielle de stockage spécifique des déchets nucléaires dans différentes conditions d'altération et d'irradiation.

Les objectifs de cette étude sont de mieux comprendre les facteurs pouvant intervenir lors de la lixiviation du verre  $\text{LnYSiAlO}$ , et de mettre en évidence l'importance que peut prendre l'irradiation sur ces phénomènes. La difficulté de ce travail réside notamment dans la multiplicité des facteurs pouvant jouer un rôle sur le comportement à l'altération (composition du verre, dégâts d'irradiation, pH du milieu lixiviant). Un grand nombre d'expériences sont nécessaires afin d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats et de cerner précisément l'influence de chaque paramètre sur les mécanismes et cinétiques de dissolution mis en jeu. La nécessité de mener de front une étude chimique (caractérisation élémentaire de la solution et du solide) ainsi qu'une étude structurale, rend ce travail complexe et dense.

Concernant l'irradiation du matériau, deux démarches sont envisageables afin de simuler au mieux les conditions d'irradiation intervenant lors du stockage réel. La première consiste à doper le matériau avec des radionucléides de période courte et à mener les expériences de lixiviation dans un laboratoire chaud. Le principal inconvénient de cette approche est la relative lourdeur découlant des contraintes imposées par la manipulation d'échantillons chauds (radioactifs). De plus, l'utilisation de radioéléments à vie courte, nécessaire à une étude dans des délais limités dans le temps, implique des débits de doses

supérieurs à ceux réellement subis par la matrice dans le cadre du stockage de radioéléments à vie longue (plusieurs millions d'années). L'autre possibilité, que nous avons privilégiée, consiste en des irradiations externes du matériau par des faisceaux de particules : électrons ou ions lourds. Ces deux particules sont responsables avec les particules alphas de l'essentiel de l'endommagement au sein du verre actif. Cette méthode fournit une irradiation anisotrope et les débits de doses sont également élevés afin de simuler la dose intégrée par le colis durant plusieurs milliers d'années. Cela présente l'avantage non négligeable de permettre la manipulation d'échantillons froids (non radioactifs). La dose et le débit de dose sont relativement faciles à contrôler en jouant sur la durée et l'intensité du faisceau de particules. En outre, dans le cas du verre LnYSiAlO, la présence de terres rares, qui sont de bons analogues chimiques des actinides, permet de simuler le comportement de ces derniers en condition d'irradiation (et de lixiviation). D'une manière générale, cette méthode se révèle intéressante et est souvent adoptée par les scientifiques car elle permet de comparer de prime abord la tenue à l'irradiation de plusieurs matériaux en vue d'effectuer un premier tri parmi ceux-ci. Il faut cependant être conscient des limites de cette démarche en terme de représentativité, notamment à cause de l'anisotropie de l'irradiation qui dans le cas des ions lourds n'est pas homogène sur tout le volume de l'échantillon puisqu'elle ne concerne que l'extrême surface du matériau (quelques centaines de nm). Dans notre cas, cependant, l'altération ne concernant souvent que les premières dizaines de nanomètres sous la surface, cette caractéristique n'est pas rédhibitoire pour l'étude d'un couplage irradiation/altération. D'une manière plus générale, les expériences sur des échantillons dopés aux radioéléments ne peuvent techniquement pas être réalisées systématiquement sur toutes les matrices potentielles de stockage actuellement étudiées en raison de l'appareillage nécessaire (cellules blindées, télémanipulation...). On peut considérer que ce n'est qu'une fois la sélection affinée à un nombre restreint de matrices intéressantes (après 2006 par exemple), que des tests d'auto-irradiation systématiques pourront être envisagés afin de valider les résultats obtenus par irradiation externe.

Ce mémoire débute par 3 chapitres généraux portant sur l'étude bibliographique (chapitre I), la description des protocoles expérimentaux (chapitre II) et les propriétés physico-chimiques générales des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO (chapitre III). La suite du mémoire se compose de 2 grands volets. Tout d'abord sont traités les effets de l'altération dynamique et statique sur les différentes compositions de verres (chapitre IV). Puis, les conséquences de l'irradiation  $\beta$  et aux ions lourds en terme structural et chimique sont mises en évidence (chapitre V).

La caractérisation élémentaire du solide (microanalyse nucléaire, MEB-EDS, XPS) et de la solution (ICP-MS et spectrophotométrie), ainsi que l'analyse structurale du solide (RMN :  $^{29}\text{Si}$  ;  $^{27}\text{Al}$ , Raman, RPE) sont traités en parallèle tout au long du mémoire.

Ces trois volets principaux sont suivis d'une conclusion générale ayant pour but de dégager les points importants et les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Les annexes situées à la fin du mémoire constituent enfin une base de données sur les techniques, calculs et modèles utilisés (ou développés) au cours de cette thèse.

Note : Ce travail de thèse a fait l'objet de publications (publiées ou soumises) dont les premières pages (titre, auteurs, résumé) figurent à la fin des chapitres IV et V.





# **Chapitre I**

Contexte de l'étude et bibliographie



## I-1 Généralités

### I-1-1 Les déchets nucléaires : origines et composition

En France, l'énergie nucléaire représente aujourd'hui environ 75 % de l'électricité totale produite, soit une puissance installée de 63 200 mégawatts (données CEA [1]). Le problème de la gestion des déchets nucléaires engendrés par cette industrie est un enjeu capital pour la société d'aujourd'hui et de demain. Ces déchets sont classés par catégorie, selon leur activité et leur période radioactive, ou demi-vie, à savoir la durée nécessaire à une baisse de moitié de leur radioactivité. Ces catégories sont résumées dans le tableau I-1:

Catégorie	Activité	Demi-vie	Activité alpha	Solution de stockage envisagée
A	Faible ou moyenne	Moins de 30 ans	$\leq 3,7$ GBq/tonne maxi par colis	En surface
B	Faible ou moyenne	Plus de 30 ans	$> 3,7$ GBq/tonne	En formation géologique profonde
C	Haute activité ("HA")	Plus de 30 ans	$> 3,7$ GBq/tonne	En formation géologique profonde

*Tableau I-1 : Classification par catégories des déchets nucléaires en France.*

Une loi a été votée par le parlement français le 30 décembre 1991 afin de fixer les axes de recherche en matière de gestion des déchets nucléaires (annexe I-1). Les trois grandes directions qui se dégagent de ce texte sont [2]:

- 1- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets;
- 2- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains;
- 3- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

L'année 2006 a été fixée comme 1<sup>ère</sup> échéance devant donner lieu à une prise de décision politique et à une nouvelle définition des priorités de recherche en concertation avec les scientifiques. La figure I-1 représente l'arbre résumé de la gestion des déchets nucléaires, en partant du combustible neuf pour arriver aux différents choix envisagés en aval du cycle :

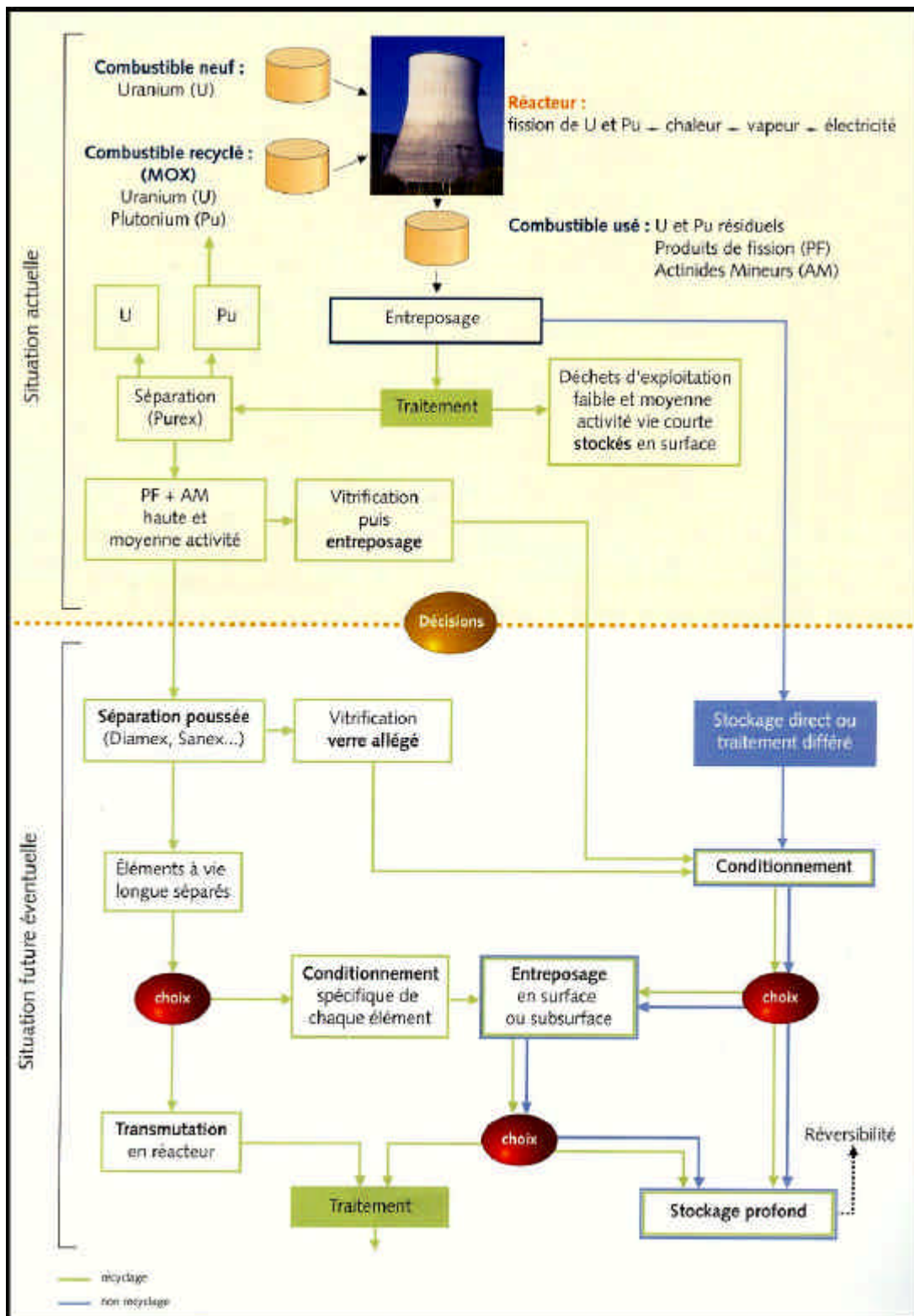


Figure I-1 : Arbre résumé de la gestion des déchets nucléaires (extrait de [3])

Le combustible de référence traité à La Hague est un combustible irradié dans les REP de la série 900 MWe, sa composition est indiquée dans la figure I-2 :

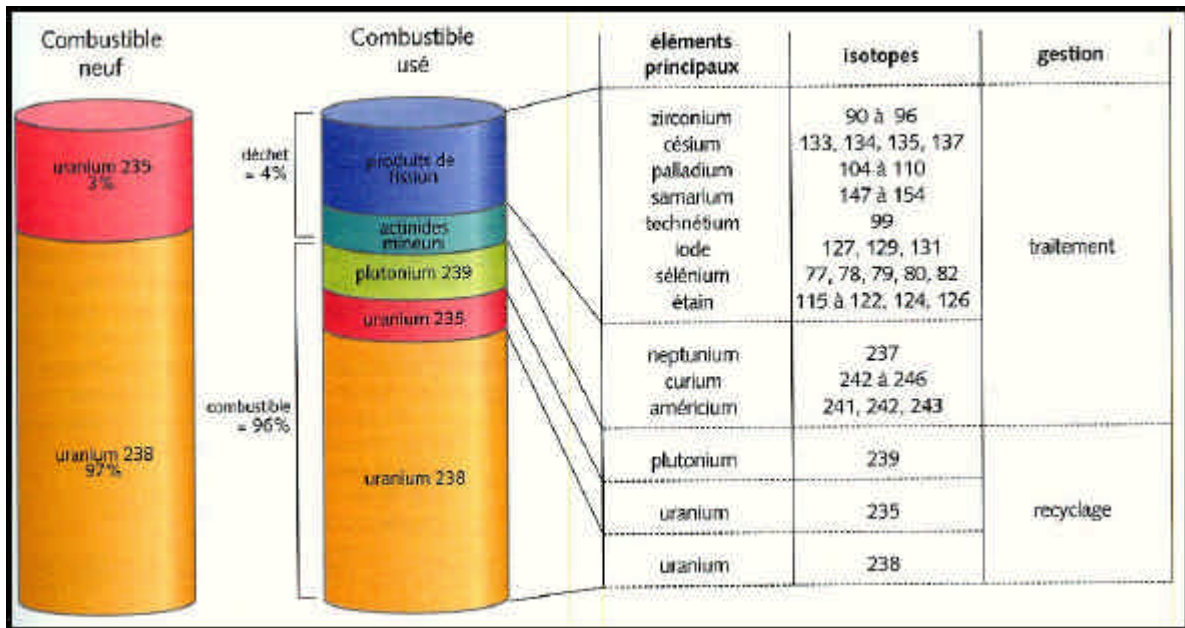


Figure I-2 : Schéma de composition du combustible, extrait du journal de Saclay n°15 [3]

On extrait du combustible utilisé les déchets de haute activité qui se présentent alors sous forme de solution. La composition type de ces déchets HA provenant d'une tonne d'uranium retraité à La Hague est donnée dans le tableau I-2 [4] :

Composition	Quantité (Kg)
HNO <sub>3</sub>	38
Produits de fission	29
Fe	6
Ni, Cr, P	2.3
Zr	2.2
U	0.75
Pu	0.05
Am	0.32
Np	0.43
Cm	0.03

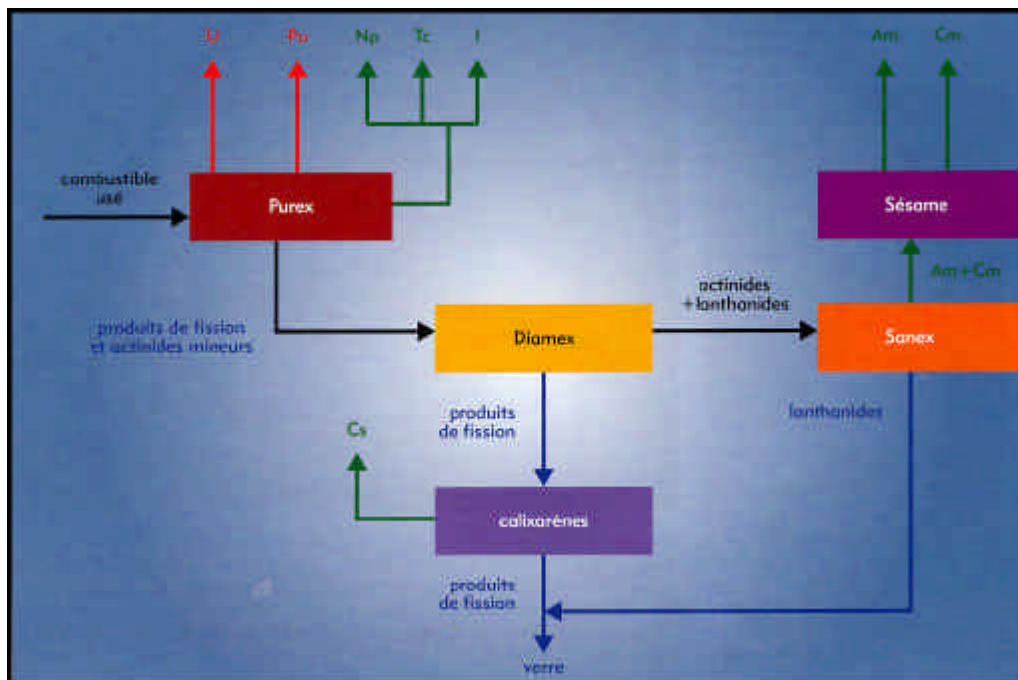
Tableau I-2 : Composition des déchets de haute activité provenant d'une tonne d'uranium retraité à La Hague [4]

L'essentiel de la radioactivité résiduelle après 1000 ans provient des actinides présents à l'origine dans cette solution (voir partie I-1-3). En effet, ces éléments possèdent une activité et/ou une période radioactive très importante comme rappelé dans le tableau I-3 ci-après :

Nucléide	Période	Activité spécifique (10 <sup>9</sup> Bq/g)
<sup>237</sup> Np	2,14.10 <sup>6</sup> ans	0.026
<sup>238</sup> U	4,47.10 <sup>9</sup> ans	0.00001
<sup>238</sup> Pu	87,7 ans	646
<sup>239</sup> Pu	2,1.10 <sup>4</sup> ans	2.26
<sup>240</sup> Pu	6537 ans	8.4
<sup>241</sup> Pu	14.4 ans	3700
<sup>241</sup> Am	432 ans	126
<sup>242</sup> Cm	163 jours	122923
<sup>243</sup> Am	7380 ans	6.84
<sup>244</sup> Cm	18.1 ans	2993

**Tableau I-3** : périodes et activités de quelques actinides (d'après [5])

Les éléments U et Pu sont en grande partie séparés et recyclés comme indiqué sur le schéma de la figure I-3 [8], une petite quantité non séparable reste cependant présente dans les déchets.



**Figure I-3** : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue (extrait de [8])

L'essentiel de la radioactivité du colis après 300 ans provient des actinides mineurs (Am, Cm, Np) et des autres radioéléments à vie longue (<sup>129</sup>I, <sup>135</sup>Cs, <sup>99</sup>Tc...), comme détaillé dans la partie I-1-3 ci-après. C'est sur la base de cette dernière constatation qu'est envisagée la séparation poussée de ces éléments. En effet, cela permettrait, d'une part, de diminuer considérablement la quantité de déchets à immobiliser, d'autre part, de privilégier la voie du retraitement par transmutation (1<sup>er</sup> axe de recherche de la législation, voir ci-avant) ou du stockage sélectif dans des matrices aux propriétés spécifiquement adaptées (annexe I-2). Ces solutions alternatives sont d'ores et déjà techniquement réalisables bien que présentant des

aspects économiques nécessitant un débat et une prise de décision politique d'ici 2006. Les déchets (séparés ou non) sont ensuite placés dans une matrice de confinement globale ou spécifique qui peut être un verre comme c'est le cas actuellement à La Hague.

### I-1-2 La vitrification :

L'une des solutions envisagées pour le confinement des déchets radioactifs est la vitrification, qu'elle soit globale (sans séparation poussée) ou sélective (stockage spécifique de radioéléments). Le verre de par son caractère amorphe présente en effet de grandes dispositions pour intégrer la diversité d'éléments à confiner. Il faut cependant préciser que d'autres matériaux cristallins et vitro-cristallins présentant également des propriétés intéressantes, font actuellement l'objet de recherches. Parmi les groupes nationaux de recherches créés pour encadrer ces travaux se trouve notamment le GDR Nomade (Nouveaux Matériaux pour les Déchets), qui coordonne les recherches concernant les matrices spécifiques d'immobilisation d'actinides mineurs.

La voie actuellement suivie à la Hague est le stockage global des déchets qui permet d'éviter une séparation poussée des radioéléments en disposant l'ensemble des déchets ultimes, après recyclage d'une grande partie de l'uranium et du plutonium, dans un verre présentant une grande tolérance vis à vis de ces derniers, en l'occurrence le verre dit « eau légère » (également appelé verre R7T7), en référence à la solution de haute activité du même nom. La composition de ce verre est très complexe et comporte plus de 40 oxydes, ce qui démontre au passage sa tolérance vis à vis d'une grande diversité d'éléments (tableau I-4).

Formule des oxydes	Teneur en % massique	Formule des oxydes	Teneur en % massique
SiO <sub>2</sub>	45.58	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.91	TeO <sub>2</sub>	0.23
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	BaO	0.60
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	Rb <sub>2</sub> O	0.13
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	CsO	1.29
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	RuO <sub>2</sub>	0.46
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.59	PdO	0.33
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	ZrO <sub>2</sub>	2.65
UO <sub>2</sub>	0.52	NiO	0.42
ThO <sub>2</sub> *	0.33	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.02	SrO	0.33
Na <sub>2</sub> O	9.86	MoO <sub>3</sub>	1.70
CaO	4.04	MnO <sub>2</sub>	0.25
ZnO	2.50	AgO <sub>2</sub>	0.03
LiO <sub>2</sub>	1.98	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.91	CdO	0.03
SnO <sub>2</sub>	0.02		

\* Simulant la teneur total en NpO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>, AmO<sub>2</sub> et CmO<sub>2</sub> dans le verre

**Tableau I-4 :** Composition du verre « Eau légère » R7T7 (REP UOX1, SON681817L1C2A2Z1) [4, 9]



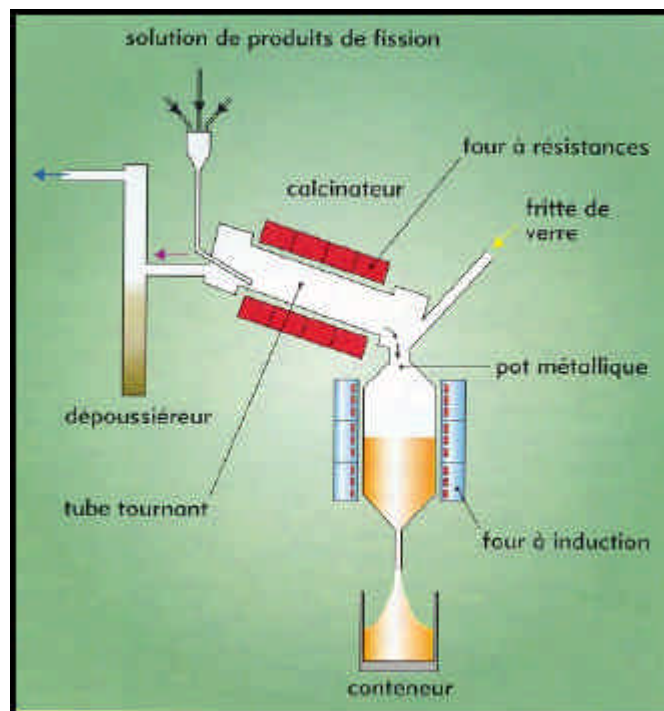
La teneur totale de ce verre en  $\text{ThO}_2 + \text{UO}_2$  est de 0.80 % en masse d'oxyde, soit, après conversion en pourcentage atomique,  $\approx 0.07$  % at. La teneur totale en oxydes de lanthanides (+  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) est de 4.06 % mass. ( $\approx 0.52$  % at. de lanthanides), et celle en alcalins et en alcalino-terreux avoisine les 17.3 % mass. ( $\approx 9.5$  % at.). Enfin la teneur en oxydes de formateurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est de 64.51 % mass. (soit  $\approx 26.5$  % at. pour Si + Al + B). La solution dite « eau légère » de départ est quant à elle constituée d'une solution concentrée de produits de fission et actinides provenant du retraitement de REP (voir table I-2). L'ensemble est légèrement acide et comporte aussi [9]:

- des particules fines de dissolution et de cisailage en suspension
- des concentrats d'effluents basiques (CEB)
- des effluents de rinçage basiques
- des effluents d'acidification.

Il faut cependant noter que la composition des solutions HA peut varier selon le domaine d'application de l'énergie nucléaire (nature du combustible, retraitement, taux de combustion...), mais aussi selon l'âge de la solution.

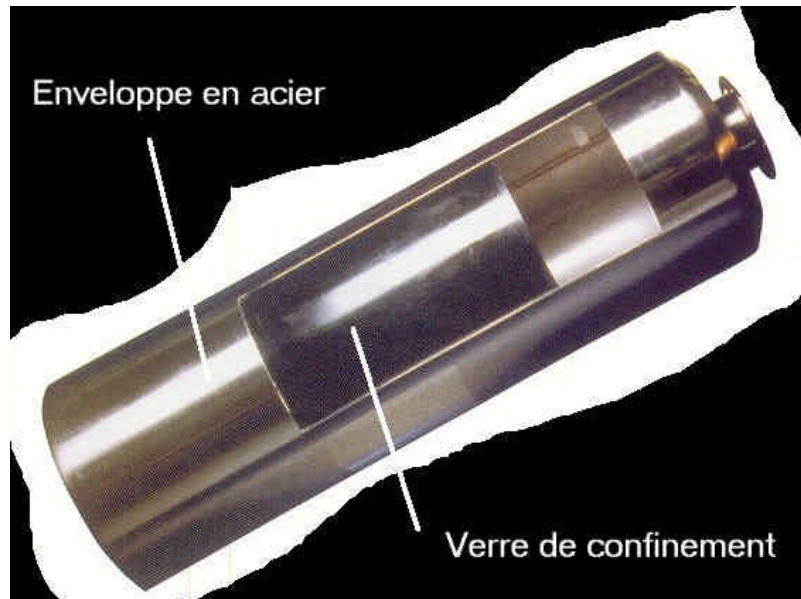
Le procédé de vitrification est le suivant (figure I-4) :

- Evaporation de la solution nitrique
- Calcination (obtention d'oxydes entre 300°C et 600°C)
- Vitrification par réaction du calcinât avec les matières premières (verre déjà formé) à la température nécessaire pour obtenir le verre (entre 1040°C et 1100°C pour le verre R7T7)



**Figure I-4** : Procédé de vitrification continu à deux étapes (figure extraite de [8])

En pratique, la vitrification s'effectue généralement 4 ans après déchargement du combustible et 1 an après retraitement. On procède à la coulée dans des conteneurs en acier (figure I-5), le tout se déroulant dans des cellules blindées avec télémanipulation du colis.



**Figure I-5 :** Photo d'un conteneur en acier :  $\mathcal{A}E_{ext}$ . 43 cm, vol. = 170 l., et du verre à l'intérieur : vol. = 150 l. (photo extraite de [3]).

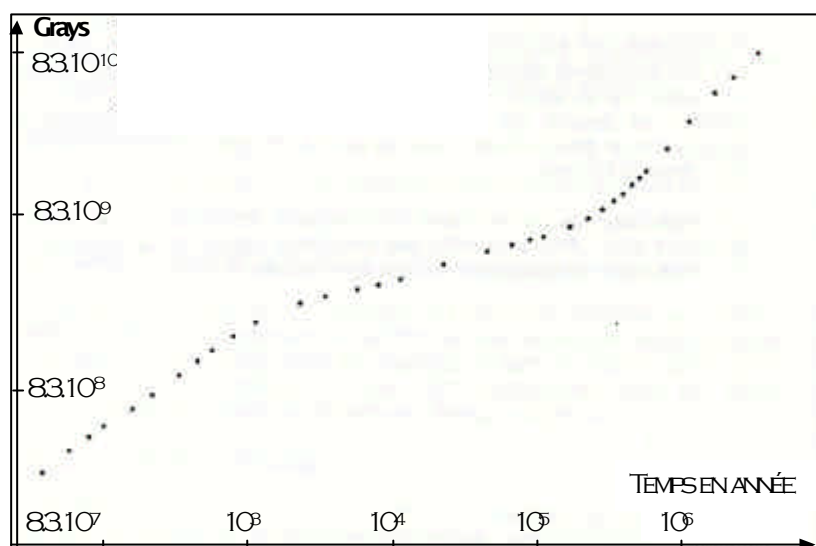
Actuellement, les températures d'élaboration dans les laboratoires de Marcoule et de La Hague sont limitées à 1100°C en raison de l'emploi d'un réacteur métallique. Cependant des études récentes ont permis de mettre au point un four à induction directe sur le verre (système d'auto-creuset), permettant ainsi d'augmenter cette température limite et d'étendre ce procédé à d'autres compositions (vitreuses ou cristallines) plus réfractaires (annexe I-3).

### I-1-3 Caractéristiques radioactives du colis :

Une fois la vitrification effectuée, les différentes sources d'irradiation au sein du colis (verre + conteneur) sont les suivantes pour un verre de référence R7T7 (REP UOX1 [9]) :

- Irradiation  $10^4$  Gy par heure au contact
- Activité alpha : 140 TBq ( actinides : U, Np, Pu, Am et Cm et leurs descendants)
- Activité bêta-gamma : 28120 TBq essentiellement dissipée dans les 130 1<sup>ère</sup> années (produits de fission : essentiellement Cs et Sr)
- Des réactions (alpha-n)
- Des fissions spontanées ou induites
- Des réactions (n, alpha) (notamment " $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ ")

Les désintégrations bêta produisent des électrons d'énergies comprises entre 0.1 et 3.6 MeV. Les dégâts provoqués par les irradiations  $\beta\gamma$  au sein du verre sont essentiellement liés à des excitations électroniques (ionisations, ruptures de liaisons, changements de valence). Les neutrons provenant des réactions de fission provoquent quant à eux essentiellement des déplacements d'atomes. Les émissions alpha, dues aux actinides principalement produisent les deux effets, de par la particule alpha de 4 à 6 MeV (dégâts électroniques en début de parcours) et le noyau de recul d'énergie comprise entre 100 et 200 keV (collisions nucléaires, cascades), qui sont émis simultanément. La dose  $\alpha$  cumulée déposée dans le verre est représentée dans la figure I-6.



**Figure I-6 :** Dose  $\alpha$  cumulée déposée dans le verre nucléaire R7T7 « eau légère » en fonction du temps (courbe extraite de [9])

La dose déposée à  $10^7$  ans par les alpha est d'environ  $10^{10}$  Gy. Ce sont ces désintégrations qui créent le plus de dégâts dans le colis après 100 ans. La puissance thermique et l'activité sont dues quant à elles, dans les 300 premières années, aux émissions bêta-gamma. Cependant, ces dernières diminuent considérablement dans les 100 premières années, d'où l'idée d'un entreposage en surface des colis sur une durée de 30 à 100 ans avant l'enfouissement. Après 1000 ans, l'activité alpha devient nettement supérieure à l'activité gamma qui ne découle plus que des produits de fission  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ , et  $^{99}\text{Tc}$ . Enfin, après 100000 ans, l'activité alpha ne provient plus que de  $^{233}\text{U}$  et  $^{237}\text{Np}$ . Le tableau I-5 résume l'ensemble des interactions rayonnement/matière ainsi que leurs principales conséquences dans la matière :

Irradiation	Nombre de désintégrations cumulées par gramme de verre à $10^3$ ans	Portée approximative	Nombre de déplacements atomiques par événement nucléaire	Nombre de déplacements atomiques par gramme de verre à $10^3$ ans	Energie déposée en Gray	
					à $10^3$ ans	à $10^7$ ans
Alpha	$1,7 \cdot 10^{18}$	Alpha : 20 $\mu\text{m}$ NR* : 30 nm	Alpha : 100 à 200 NR* : 1000 à 2000	Alpha : $1,7 \cdot 10^{20}$ à $3,4 \cdot 10^{20}$ NR* : $1,7 \cdot 10^{21}$ à $3,4 \cdot 10^{21}$	$1,4 \cdot 10^9$	$2,6 \cdot 10^{10}$
Bêta	$4,3 \cdot 10^{19}$	1 mm	1	$4,00 \cdot 10^{19}$	$2,4 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^9$
Gamma	$2,00 \cdot 10^{19}$	quelques cm	$\ll 1$	$\ll 2,00 \cdot 10^{19}$	$< 2 \cdot 10^9$	$< 2 \cdot 10^9$
Neutrons (alpha, n)	$3,00 \cdot 10^{12}$	1 m	200 à 2000	$6 \cdot 10^{14}$ à $6 \cdot 10^{15}$	env. $2 \cdot 10^{12}$	env. $9 \cdot 10^{13}$
Fissions spontanées et induites	$10^{12}$ à $10^{12}$	ffs* : 10 $\mu\text{m}$ neutron : 1m	$10^5$ 200 à 2000	$10^{16}$ à $10^{17}$ $2 \cdot 10^{13}$ à $2 \cdot 10^{15}$		
$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$	$10^{10}$	$\alpha$ : 5 $\mu\text{m}$ $^7\text{Li}$ : 3 $\mu\text{m}$	110 180	$2 \cdot 10^{12}$		

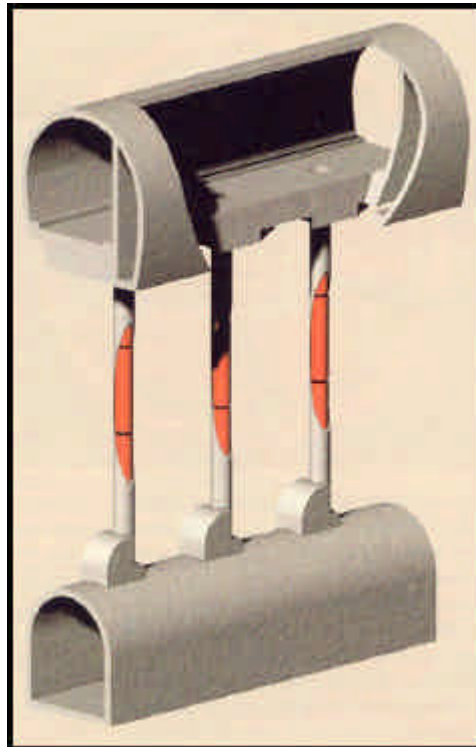
\* ffs : fragment de fission spontanée, NR : noyau de recul

**Tableau I-5 :** Caractéristiques des interactions rayonnement/matière (extrait de [9])

Les teneurs en radioéléments contenus dans le verre sont calculées pour donner lieu à des températures maximales au centre du colis de l'ordre de 200 et 300°C, ceci afin de limiter les modifications de la matrice vitreuse (recristallisation, démixtion) et du milieu d'entreposage.

#### I-1-4 Le stockage et l'entreposage :

Une fois les déchets vitrifiés, deux solutions sont envisagées en aval : l'entreposage en surface (ou en subsurface), et le stockage en milieu géologique profond. La première solution est par nature réversible et temporaire car elle nécessite une manutention et une surveillance humaine. Le concept des puits de stockage en subsurface est représenté dans la figure I-7.



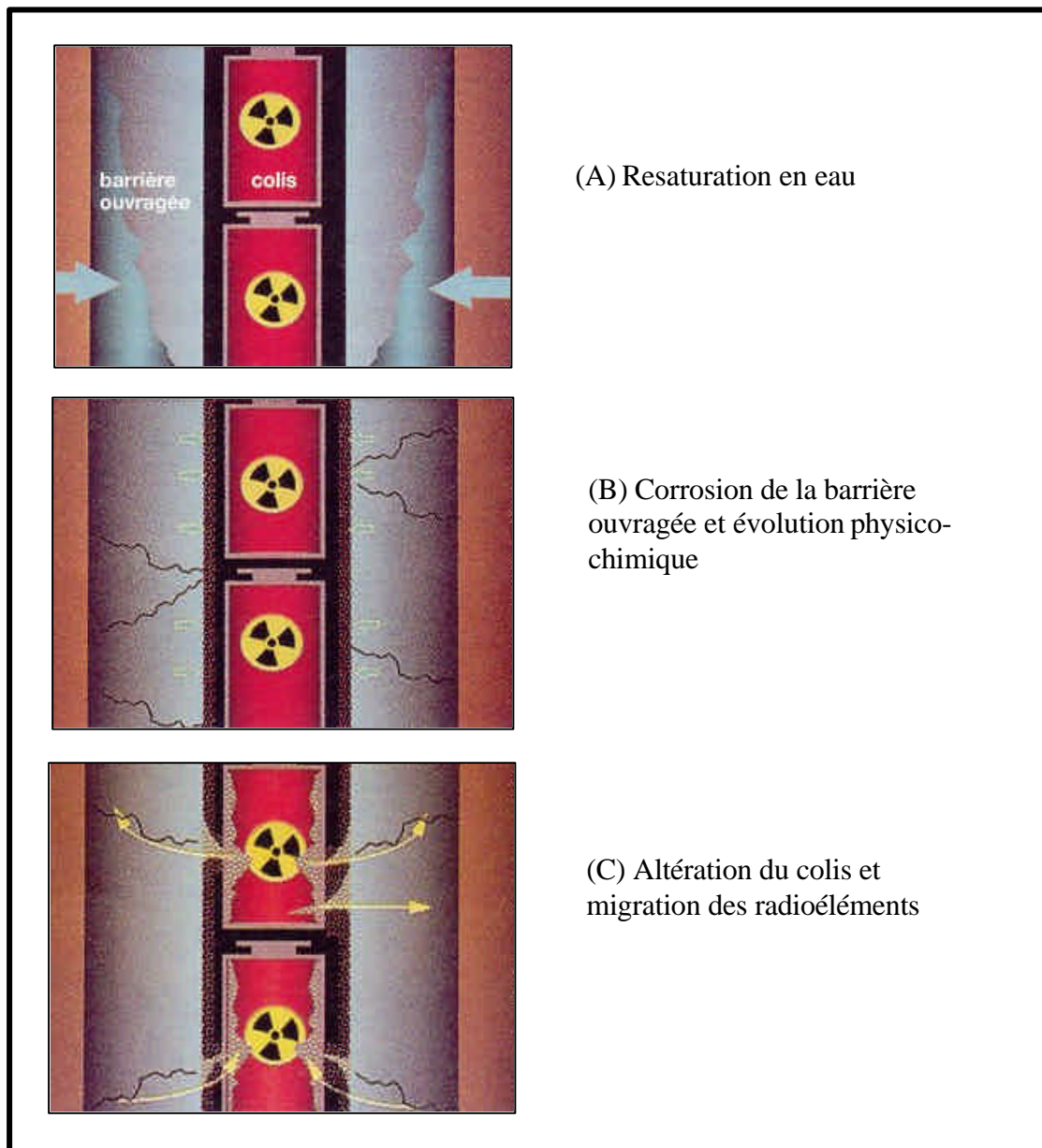
*Figure I-7 : Vue en écorché des puits contenant des étuis de déchets dans un entrepôt en subsurface (figure extraite de [8])*

Le stockage en milieu géologique profond peut présenter un caractère définitif et repose sur le concept de multi-barrière, c'est-à-dire, la multiplication des dispositifs (barrières) visant à limiter le transfert de matières radioactives vers la biosphère. Ces barrières sont au nombre de quatre :

- Barrière I et II : Une matrice dans laquelle les déchets sont incorporés (barrière I). Le tout disposé dans un conteneur en acier (barrière II). L'ensemble constitue le colis nucléaire.
- Barrière III : La barrière ouvragée, c'est-à-dire, le matériaux de rebouchage des cavités creusées pour le stockage.
- Barrière IV : La barrière géologique (argile, granite...)

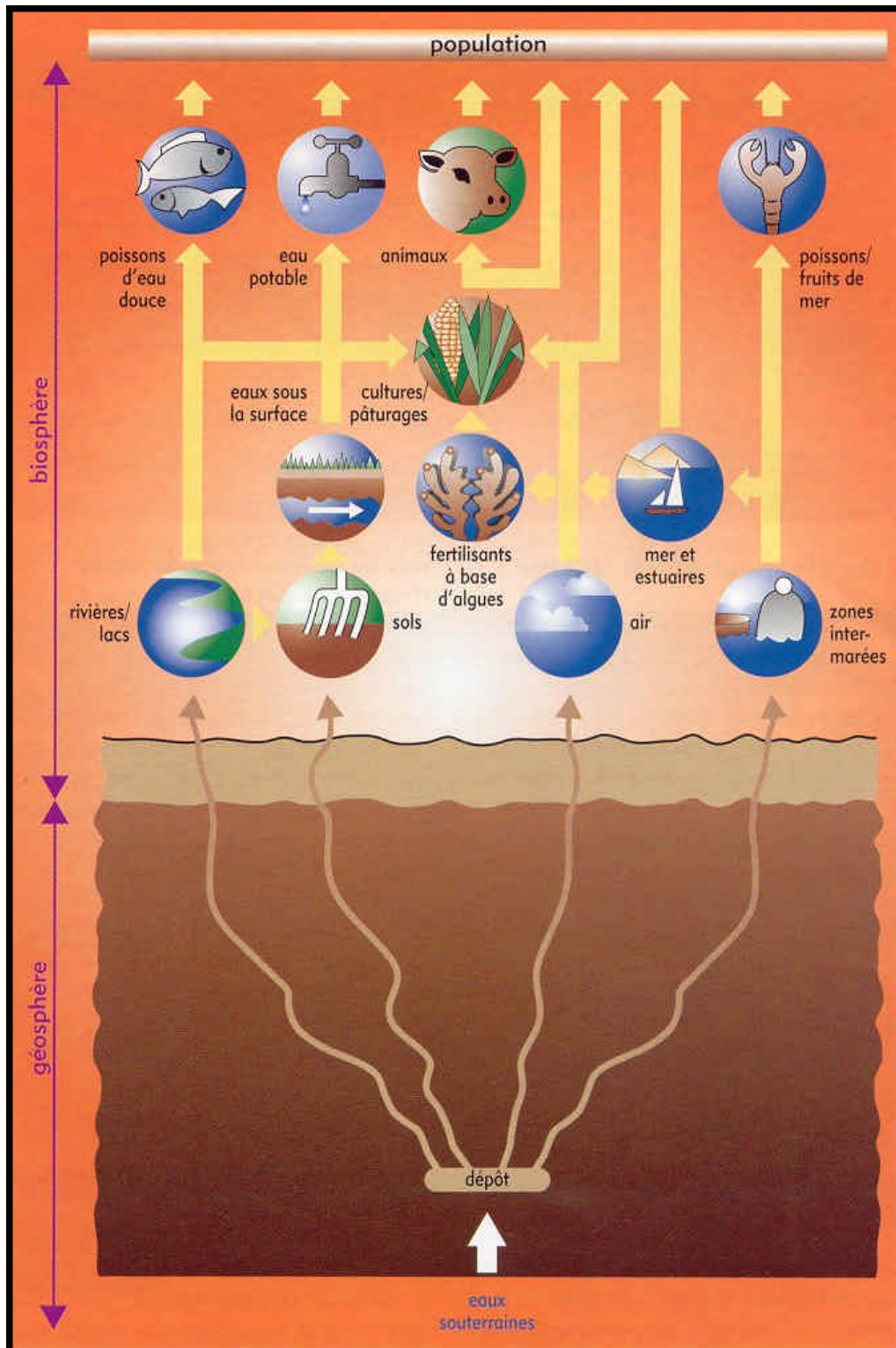
Le milieu géologique joue un rôle important dans le stockage profond car ses propriétés doivent présenter les meilleurs sécurités vis à vis du colis. Les différentes étapes de

l'éventuelle perte d'intégrité de ce dernier au très long terme sont représentées dans la figure I-8.



**Figure I-8 :** Phases schématisées de l'évolution tardive des colis de déchets en champ proche dans un stockage en formation géologique profonde [8]

L'eau est le principal vecteur potentiel de dissémination des radioéléments dans la biosphère. Le milieu naturel choisi pour environner le colis doit donc présenter une très faible perméabilité afin de limiter la diffusion de l'eau naturelle interstitielle. Le schéma de la figure I-9 répertorie les différentes voies d'impact d'une contamination sur la biosphère.



**Figure I-9 :** Modèle simplifié des voies de transfert dans la biosphère (figure extraite de [8])

Le granite (roche dure) et l'argile (roche sédimentaire) sont deux des milieux géologiques retenus par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) pour le stockage profond. Voici leurs caractéristiques les plus notables (tableau I-6).

Caractéristiques*	Argile	Granite
Densité	≈ 2000	2600-2700
Teneur en eau (%)	3-20	0.05 - 0.2
Perméabilité (m/s)	< 10 <sup>-11</sup>	< 10 <sup>-9</sup>
Conductivité thermique (W/m.K)	1 - 2	≈ 3
Chaleur spécifique (J/kg/°C)	≈ 1000	≈ 900

\*Données extraites de [9]

**Tableau I-6 : Caractéristiques notables des milieux naturels argileux et granitiques**

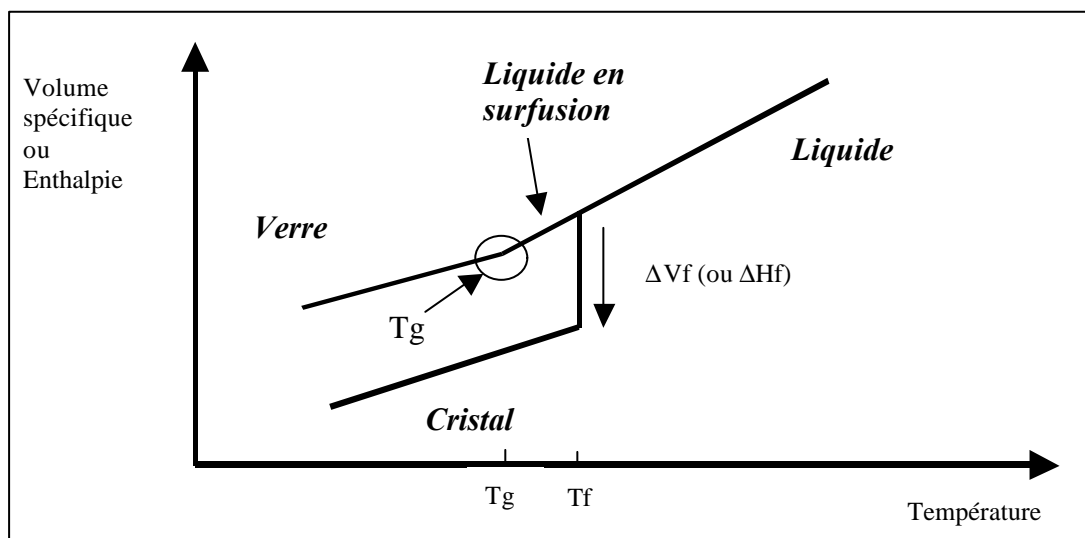
A noter également que le granite possède une résistance mécanique supérieure à l'argile et que l'eau y circule principalement par le biais de fissures. Le stockage dans ces roches naturelles s'effectuerait entre quelques dizaines et une centaine de mètres de profondeur au moyen d'un réseau de galeries permettant d'exploiter au mieux l'ensemble du volume géologique disponible.

## I-2 Le verre

Cette partie a pour but de rappeler quelques notions de base sur le verre, puis d'évoquer succinctement les modèles structuraux proposés par différents auteurs (I-2-1). Encore aujourd'hui la structure vitreuse fait l'objet de recherche, et plusieurs vues s'affrontent concernant notamment l'ordre à courte distance au sein de ce matériau par nature non-cristallin. Le comportement général des verres à la lixiviation a également fait l'objet de mises en équation qui sont brièvement exposées (I-2-2). Enfin, sont abordées les différentes approches pouvant être adoptées pour simuler l'irradiation se produisant dans le colis nucléaire, suivi d'un résumé des principaux résultats obtenus sur le sujet dans le cas du verre R7T7 (I-2-3).

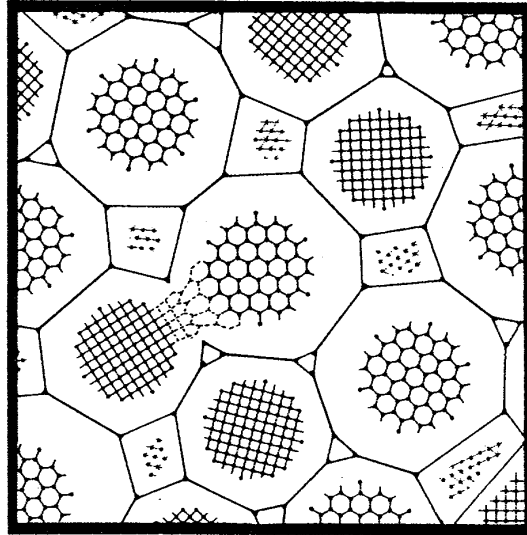
### I-2-1 La nature vitreuse : modèles proposés

Le verre est un matériau amorphe et métastable d'un point de vue thermodynamique [10-12]. Il est obtenu par trempe rapide d'un liquide en surfusion (figure I-10).



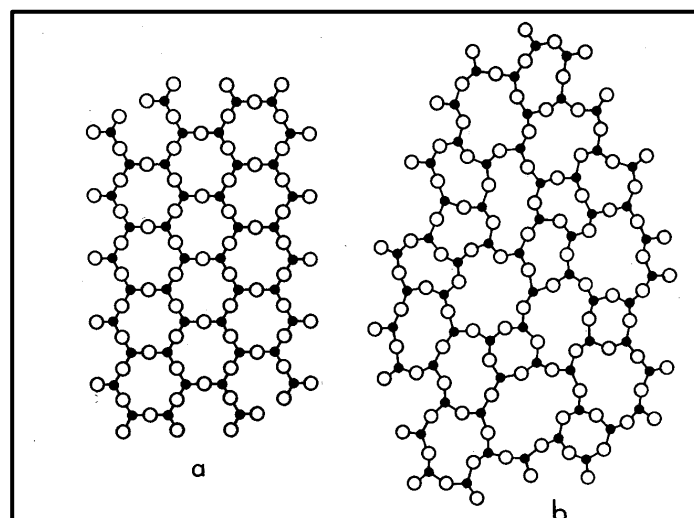
**Figure I-10 : Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température**

Le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux se caractérise par une température de transition vitreuse, notée  $T_g$ , qui correspond à une viscosité voisine de  $10^{13}$  poises. Concernant la structure vitreuse, deux écoles se sont opposées dans la littérature. La première décrit l'état vitreux comme une agglomération de microcristaux, ou cristallites, désorientés les uns par rapport aux autres (figure I-11) [13].



*Figure I-11 : Modèle vitreux SMC selon Goodman (1985) [13]*

Cette hypothèse d'agrégats nanométriques (Strained Mixed Clusters, SMC) suppose la présence de zones à la structure incertaine et très désordonnée entre ces cristallites comme une transition entre un phase cristalline et une autre. L'autre théorie généralement évoquée aujourd'hui repose sur le modèle élaboré par Zachariasen (1932) [14], puis développé par Warren (1936) [15] entre autres. Cette dernière est basée sur un réseau continûment irrégulier avec une distribution angulaire suffisante pour modifier la périodicité de ce dernier (figure I-12).



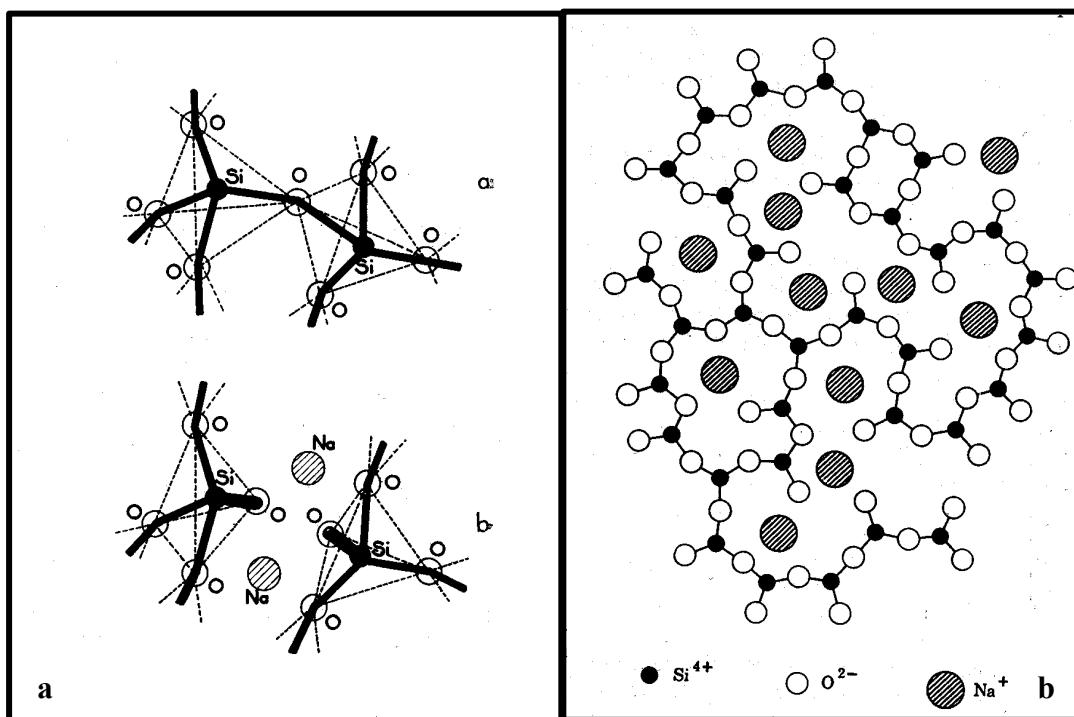
*Figure I-12 : Représentation schématisée de la structure d'un composé hypothétique de formule  $A_2O_3$  (a) cristallin (b) vitreux, selon Zachariasen [9]*



Il est cependant admis qu'il existe un ordre à courte distance dans les verres allant de 3 à 10 nm (Zarzycki, 1982) [10], mais ces dimensions sont inférieures aux longueurs d'ondes lumineuses du visible. Partant du constat que le critère de Goldschmitt (1926) [16] portant sur les rapports ioniques entre le cation et l'oxygène n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (BeO par exemple), Zachariasen a énoncé les règles de formation vitreuse en partant d'un raisonnement empirique. Ces règles sont les suivantes pour un oxyde  $A_mO_n$ :

- 1-Le nombre d'oxygènes entourant l'atome A doit être 3 ou 4
- 2-Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations A
- 3-Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes
- 4-Au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Pour les verres plus complexes, la condition de vitrification est, selon ce modèle, de comporter suffisamment de formateurs de réseau vitreux. La notion de formateur et de modificateurs repose sur le rôle que le cation joue dans la structure. Les modificateurs comme Na par exemple rompent les liaisons Si-O-Si, comme le montre la figure I-13.



**Figure I-13 :** (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [14-15]

Voici la classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen (tableau I-7) :

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca <sub>2</sub> O	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	Ti <sub>2</sub> O
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

**Tableau I-7 :** Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Zachariasen [14]

Stanworth [17] a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (tableau I-8), remarquant que les cations formateurs présentaient une plus forte électronégativité que les cations modificateurs.

Eléments : Formateurs (F) Modificateurs (M) ou Intermédiaires (I)	Electronégativité (Echelle de Pauling)
Si (F)	1.90
Ge (F)	1.80
B (F)	2.00
P (F)	2.10
As (F)	2.00
V (F)	1.60
La (M)	1.10
Y (M)	1.20
Ce (M)	1.12
Li (M)	1.00
Na (M)	0.93
K (M)	0.80
Ca (M)	1.00
Ba (M)	0.90
Al (I)	1.61
Pb (I)	1.90
Zn (I)	1.6
Cd (I)	1.7
Ti (I)	1.5

**Tableau I-8 :** Electronégativité des éléments de la classification périodique selon l'échelle de Pauling (1967) [18]

On remarquera que le lanthane, le cerium et l'yttrium présentent des électronégativités supérieures aux autres modificateurs, les plaçant à mi-chemin entre les modificateurs et les intermédiaires. Dans cette même logique, le critère de Sun [19] établit une corrélation entre les forces de liaison dans l'oxyde cristallin et son aptitude à vitrifier. La grandeur caractéristique est le rapport  $Ed/Z$  (kcal/mole),  $Ed$  étant l'énergie de dissociation de l'oxyde et  $Z$ , la valence du cation dans l'oxyde cristallin (tableau I-9).

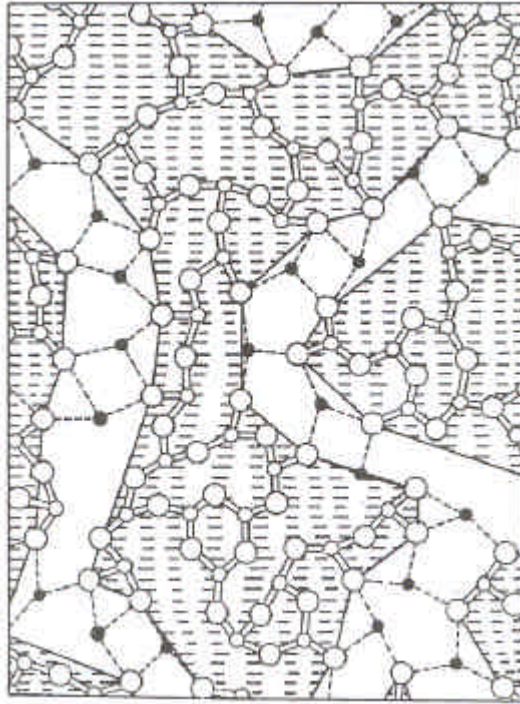
M dans MO <sub>x</sub>	Valence	Energie Ed de dissociation pour l'unité MO <sub>x</sub> (kcal/mol)	Nombre de coordination Z	Force de liaison B <sub>M-O</sub> = Ed/Z (kcal/mol)
<i>Formateurs</i>				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
Al	3	317-402	4	79-101
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
<i>Intermédiaires</i>				
Al	6	317-402	6	53-67
Al	5	317-402	5	63-80
<i>Modificateurs</i>				
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Ca	2	257	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13

**Tableau I-9 :** Force de liaison de quelques oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs, d'après Sun [19]

On constate que la force de la liaison O-M (M = cation) est plus élevée pour M = formateur de réseau vitreux (> 90 Kcal/mole), que pour M = modificateur (< 60 Kcal/mole). A noter également, les valeurs très élevées de Ed/Z pour les oxydes de terre rare (La : 58kcal/mol) et d'yttrium (50 kcal/mol). En effet, la valence III de ces espèces, ainsi que leur rayon ionique élevé rend leurs liaisons avec l'oxygène plus énergétiques que pour les modificateurs alcalins ou alcalino-terreux. Cela leur confère, comme nous le verrons, un comportement différent de ces derniers en diminuant leur mobilité dans le matériau. Enfin l'aluminium est bien un élément intermédiaire pouvant être formateur en coordinence 4 (79 < Ed/Z < 101 Kcal/mole), mais plutôt modificateur en coordinence 5 et 6 (63 < Ed/Z (Al<sub>V</sub>) < 80 Kcal/mole et 53 < Ed/Z (Al<sub>VI</sub>) < 67 Kcal/mole, respectivement). Il faut toutefois se souvenir que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seul ne forme pas un verre d'où la nuance apportée par rapport aux autres éléments réellement formateurs.

Le calcul du paramètre de Rawson [20] qui n'est autre que le paramètre de Sun divisé par la température de fusion de l'oxyde s'est avéré plus adapté à décrire les différences entre certains oxydes formateurs et modificateurs, même si quelques exceptions demeurent. Il nous donne pour La et pour Y, les valeurs de 0.022 et 0.018 respectivement alors que pour le silicium (Si<sub>IV</sub>), le bore (B<sub>IV</sub>) et l'aluminium (Al<sub>IV</sub>), le paramètre vaut 0.053, 0.122, et 0.034-0.044, respectivement. Encore une fois, selon ce paramètre, les oxydes La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont donc une faculté à vitrifier très inférieure aux formateurs que sont B, Si et Al. Néanmoins les paramètres trouvés sont bien supérieurs aux valeurs obtenues pour les alcalins et alcalino-terreux qui sont considérés comme les modificateurs types.

Enfin, parmi les modèles du verre proposés dans les années 80, se trouve celui de Greaves (1985) [21] qui consiste en un réseau aléatoire modifié, avec des zones riches en modificateurs et d'autres en formateurs (figure I-14).



**Figure I-14 :** *Modèle du réseau aléatoire modifié selon Greaves (1985) [21]*

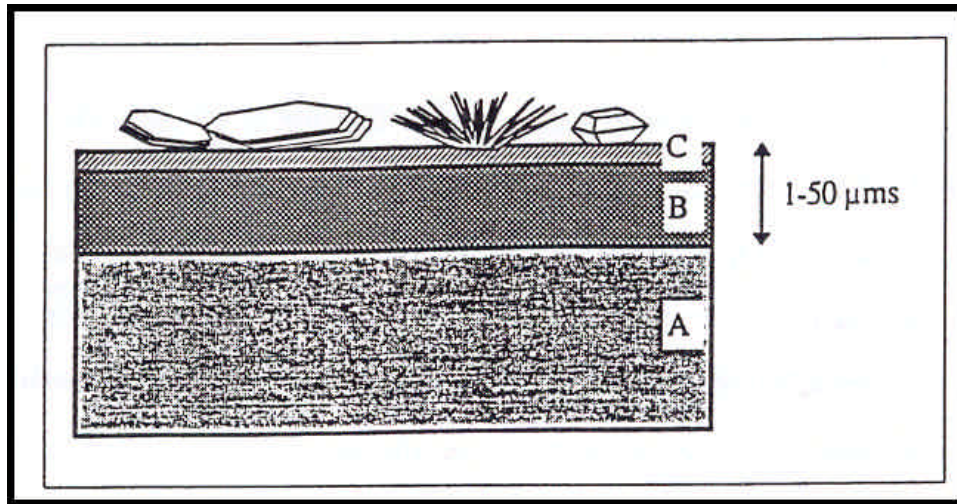
Ce dernier modèle permettrait d'expliquer en partie les variations brutales de conductivité observées dans le cas des verres contenant des alcalins. La formation d'un réseau préférentiel de diffusion de ces ions serait également à l'origine de la formation de chemins de percolation à la lixiviation, contribuant à augmenter la vitesse de dégradation de certains verres.

## I-2-2 Comportement des verres à la lixiviation

Comme nous l'avons vu dans la partie I-1-4, Le comportement du verre à la lixiviation est une propriété essentielle pour les applications de stockage à long terme. De nombreuses études ont été menées sur différents types de verres et notamment sur les verres borosilicates alcalins qui sont, de ce fait, les mieux connus (verre R7T7 en particulier, voir tableau I-4).

### I-2-2-1 Mécanismes de dissolution

Les études portant sur l'altération du verre R7T7 ont permis de montrer que, pour ce type de verre, les éléments alcalins, alcalino-terreux et le bore sont extraits préférentiellement par rapport aux cations formateurs tels que le silicium [22-29]. Cette dissolution sélective crée une zone réactionnelle pouvant atteindre plusieurs micromètres, dans laquelle on observe un gradient en eau et en éléments mobiles [27]. Inversement cette couche d'altération est riche en éléments insolubles (Al, Fe, terre rares...) et en  $\text{SiO}_2$ . Beaucoup de métaux relâchés ne passent pas en solution mais précipitent à la surface (in situ), avec formation de phyllosilicates hydratés et de composés minéraux (figure I-15) [28-31].



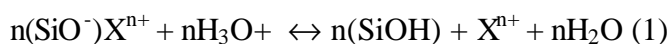
**Figure I-15 :** Représentation schématique d'un verre altéré par l'eau d'après [32]

D'une manière plus générale, l'interprétation de la corrosion d'un verre peut se faire avec un nombre réduit de mécanismes [33] :

- L'échange ionique entre modificateurs mobiles et protons
- L'hydrolyse du réseau vitreux (formateurs)
- La dissolution des composants du verre
- La nucléation et précipitation (ou recondensation) de phases secondaires
- La diffusion des réactifs et produits de réactions à travers la pellicule d'altération

L'importance de chacun de ces paramètres dans le processus de corrosion dépend de la composition du verre et de la nature du milieu aqueux environnant (pH, débit, température...). Les principales réactions sont résumées ci-dessous :

→ Echange ionique :

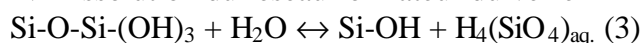


→ Hydrolyse du réseau vitreux



**Remarque :** Les espèces  $\text{OH}^-$  jouent ici le rôle de catalyseur de la réaction, cela explique la sensibilité accrue de la silice vitreuse (et de la forme cristalline) en milieu basique.

→ Dissolution du réseau formateur du verre



Ces mécanismes peuvent conduire à 5 types de surfaces caractéristiques après altération de verres silicatés [34] (figure I-16)

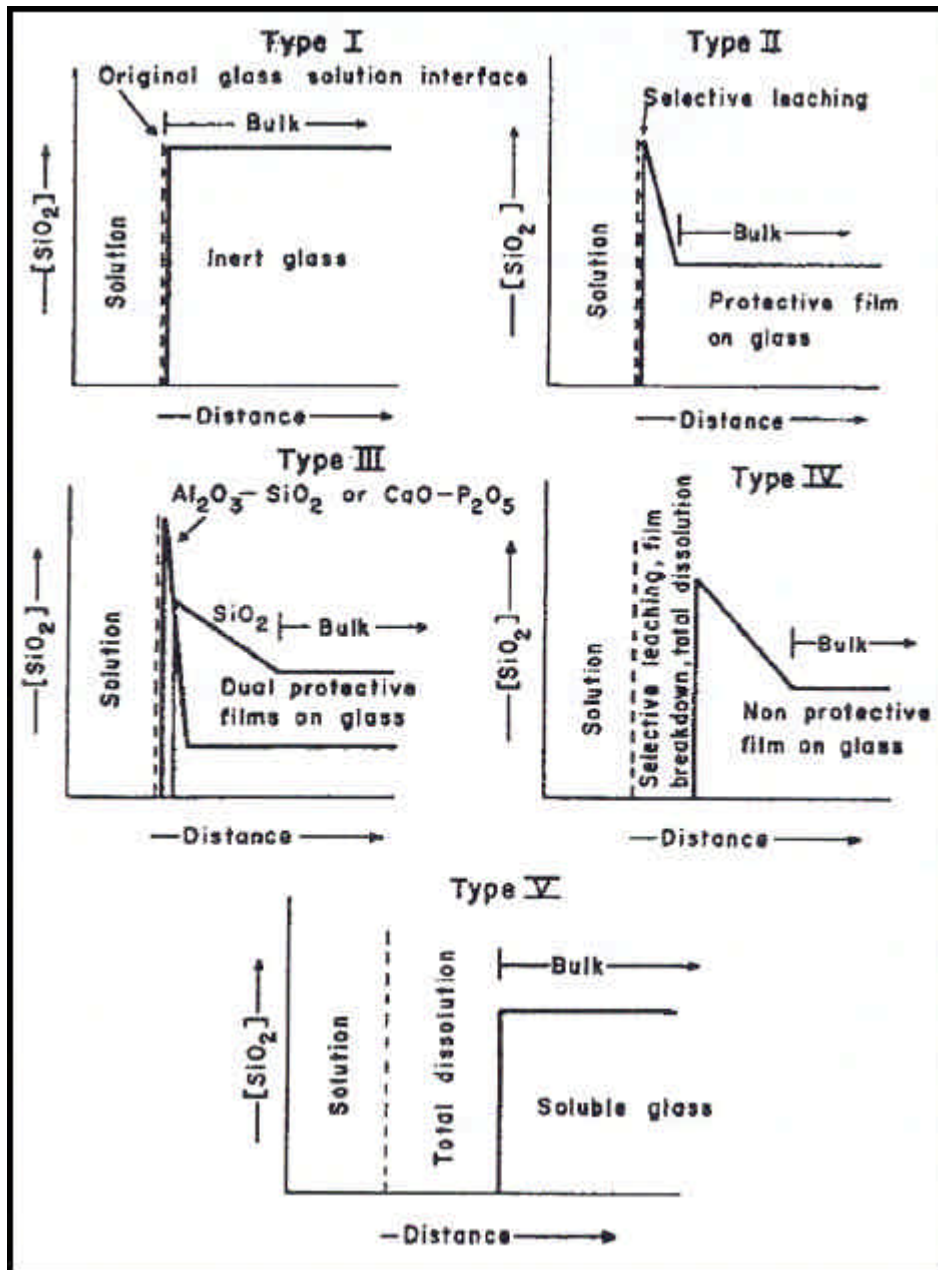


Figure I-16 : Les 5 types de surfaces altérées selon Hench [34]

Les caractéristiques de ces 5 types de surfaces sont résumées ci-dessous :

Type I : Pas de modification significative du verre au cours de l'échange ionique ou de la dissolution du réseau vitreux.

Type II : Formation d'un film protecteur riche en Si en surface après relâchement sélectif des alcalins.

Type III : Formation de couches de protection par départ des alcalins ou reprecipitations à partir de la solution.

Type IV : Formation d'une couche de silicium non protectrice ( $[\text{Si}]$  trop faible)

Type V : Dissolution congruente des alcalins et du silicium avec une composition de surface équivalente à celle du verre sain (dissolution uniforme).

Les types IV et V sont indésirables pour l'application au stockage du fait des relâchements importants qui en découlent. Il faut également remarquer que les équilibres avec la solution, dans le cas des verres, sont souvent interprétés en tant qu'équilibre locaux de surface et non pas en tant qu'équilibre thermodynamique avec l'ensemble de la solution. Autrement dit, on considère qu'une partie des éléments insolubles du verre hydrolysés à l'interface verre sain/solution (ou verre sain/gel) ne passent pas en solution mais se recombinaient in-situ pour former le gel, ou tout du moins un produit secondaire, à la surface du verre par recondensation. Ainsi, la couche d'altération se forme en équilibre avec un environnement chimique local pas forcément identique à celui de la solution toute entière, même si cette dernière influence très probablement les phénomènes de surface (voir partie I-2-2-3 ci-après). Cette dernière description des processus d'altération par recondensation in-situ peut-être associée au type III de la figure I-16.

### I-2-2-2 Cinétique de dissolution des verres borosilicates alcalins

On distingue généralement deux parties dans la cinétique de dissolution des verres, la vitesse initiale qui est déterminée par des expériences en milieu renouvelé (mode dynamique), et la vitesse à l'approche de la saturation qui est étudiée aux moyens d'expériences avec de forts rapports S/V (S = surface d'échantillon, V : volume de solution), en mode statique (voir chapitre II).

- Vitesse initiale de dissolution :

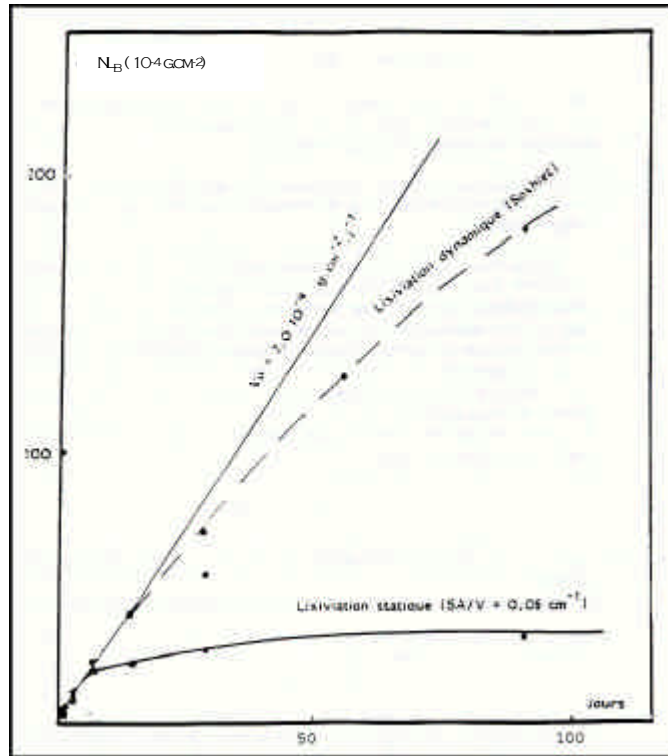
D'après la théorie de l'état de transition [35-36] qui suppose que la dissolution d'un minéral est contrôlée par la cinétique de désorption d'un complexe activé qui se forme à la surface, la vitesse initiale de dissolution peut s'exprimer sous la forme :

$$V_0 = k^+ \frac{S}{V} \prod_i a_i^{n_i} \quad (\text{éq. I-1})$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} V_0 : \text{Vitesse initiale de dissolution} \\ k^+ : \text{Constante cinétique de dissolution} \\ \prod_i a_i : \text{Produit des activités en solution des espèces } i \text{ participant à} \\ \quad \text{la formation du complexe activé} \\ v_i : \text{Coefficient stœchiométrique de la } i^{\text{ème}} \text{ espèce} \\ S : \text{Surface de l'échantillon} \\ V : \text{Volume de la solution} \end{array} \right.$$

La vitesse de dissolution initiale est ainsi la vitesse maximale, loin de toute étape de saturation pouvant ralentir la corrosion.  $V_0$  dépend de la composition du verre et a été évaluée pour le verre R7T7 à  $10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$  [37-38]. La figure I-17 représente l'allure typique des courbes de pertes de masses normalisées en bore (traceur de la dissolution) pour le verre borosilicate alcalin R7T7.



**Figure I-17 :** Lixiviation du verre inactif R7T7 à 100°C NL(B) en mode statique (approche saturation) et dynamique ( $V_0$ ) [9].

La formule permettant de calculer les pertes de masse normalisées pour chaque élément est donnée par :

$$NL_i = \frac{C_i \times V}{S \times f_i} \quad (\text{en g/cm}^2) \quad (\text{éq. I-2})$$

Avec  $C_i$  la concentration massique de l'élément  $i$  ( $\text{g/cm}^3$ ),  $V$  le volume de solution de la solution lixiviante ( $\text{cm}^3$ ),  $S$  la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ) et  $f_i$  la fraction massique de l'élément  $i$  dans le verre.

- Influence de la température :

La température joue un rôle important sur la vitesse de dissolution initiale via la loi d'Arrhénius, généralement admise:

$$k^+ = k_0^+ \exp^{-E/RT} \quad (\text{éq. I-3})$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} k_0^+ : \text{Constante} \\ R : \text{Constante des gaz parfaits} \\ T : \text{température absolue} \end{array} \right.$$



L'énergie d'activation E a été évaluée à 60 KJ/mole pour le verre inactif R7T7 [37-38].

- Influence du pH :

La vitesse initiale de dissolution dépend du pH via l'équation déduite de (éq. I-1):

$$V_0 = k^+ \frac{S}{V} (a_{H^+})^{n_{H^+}} \quad (\text{éq. I-4})$$

Le facteur v a été estimé à 0,39 pour le verre eau légère à 90 °C [39].

- Approche de la saturation

La mesure du système verre/eau par rapport à la saturation se fait via l'affinité chimique A :

$$A = -RT \ln (K/Q) \quad (\text{éq. I-5})$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} K: \text{constante d'équilibre de la réaction chimique de dissolution} \\ R: \text{constante des gaz parfaits} \\ T: \text{température absolue} \end{array} \right.$$

Lorsque l'activité des espèces en solution est négligeable, l'affinité est maximale (A = 1) et la réaction se poursuit à la vitesse  $V_0$ . Lorsque l'on s'approche de la saturation, en revanche, le ralentissement de la vitesse de dissolution peut-être décrit par l'équation générale de Aagaard et Helgeson [36] :

$$V = k^+ \frac{S}{V} \prod_i a_i^{n_i} (1 - e^{-\frac{A}{RT}}) \quad (\text{éq. I-6})$$

, qui peut s'exprimer sous la forme  $V = V_0(1-Q/K)$ .

Dans le cas du verre borosilicaté, la réaction d'hydrolyse de la silice a été proposée comme étant l'étape limitante de la dissolution et est la seule à devoir être prise en compte d'après Grambow [35, 40]. Cet auteur suggère que la solubilité du verre R7T7 par exemple, constitué de plus de trente oxydes, se limite à celle de son constituant majeur, la silice.

La réaction de dissolution de la silice est notée :



et

$$K = \frac{[a^*_{\text{H}_4\text{SiO}_4}]}{[a_{\text{SiO}_2(\text{verre})}][a_{\text{H}_2\text{O}}]^2} = [a^*_{\text{H}_4\text{SiO}_4}] = 10^{-2.93} \quad [40]$$

avec  $[a^* H_4SiO_4]$  dépendant du pH comme l'indiquent les réactions suivantes :



La concentration totale en silicium dosé est donc égale à :

$$\begin{aligned} C_{Si}^{totale} &= C(H_4SiO_4) + C(H_3SiO_4^-) + C(H_2SiO_4^{2-}) \\ &= C_{H_4SiO_4} \left( 1 + \frac{K_1}{10^{-pH}} + \frac{K_1 K_2}{10^{-2pH}} \right) \quad (\text{éq. I-10}) \end{aligned}$$

La loi cinétique de dissolution qui en découle est, selon Grambow, une loi du premier ordre qui s'écrit :

$$V = V_0 \left( 1 - \frac{a_{H_4SiO_4}}{(a_{H_4SiO_4})_{sat}} \right) \quad (\text{éq. I-11})$$

Avec  $\left\{ \begin{array}{l} V : \text{vitesse de dissolution du verre} \\ V_0 \text{ vitesse initiale de dissolution} \\ a_{(H_4SiO_4)} \text{ activité de l'acide orthosilicique dans la solution} \\ a_{(H_4SiO_4)_{sat}} \text{ activité de l'acide orthosilicique à saturation} \end{array} \right.$

Quand l'activité de l'acide orthosilicique s'approche de " $a_{(H_4SiO_4)_{sat}}$ ", on atteint alors un état stationnaire, qui correspond à la baisse d'affinité pour la réaction de dissolution limitante. Il faut cependant préciser que le verre étant par nature métastable, on ne peut pas parler d'équilibre au sens thermodynamique car on ne précipite pas du verre à saturation en silice. Parmi les limites de ce modèle on notera qu'il a été observé une vitesse résiduelle de dissolution non nulle du verre à saturation, malgré l'équation I-11, qui prévoit une vitesse nulle pour  $a_{(H_4SiO_4)} = a_{(H_4SiO_4)_{sat}}$ . Cette vitesse résiduelle n'est pas constante selon le rapport S/V (S : surface de verre, V : volume de solution) [42], et son existence n'est pas clairement expliquée.

Un autre point non pris en compte par l'équation I-11 est la formation d'une pellicule d'altération durant la lixiviation. Dans le cas des verres borosilicates, il s'agit bien souvent d'une pellicule riche en silice (gel) dont l'effet est de freiner la dissolution (barrière diffusionnelle). Pour répondre à ce phénomène, la loi du 1<sup>er</sup> ordre a été modifiée pour devenir :

$$V = V_0 \cdot \left( 1 - \frac{a_{H_4SiO_4}^{interface}}{(a_{H_4SiO_4})_{sat}} \right) \quad (\text{éq. I-12})$$

Cette loi s'applique donc assez bien aux verres borosilicatés pour des solutions qui restent relativement loin de la saturation en silicium. En revanche, il paraît plus difficile de tenir compte de certains phénomènes se produisant lorsque d'autres éléments que la silice

forment des produits secondaires (recondensations en surface), notamment quand ces éléments sont à une teneur importante dans le verre et s'accumulent en surface [43]. De même, ce modèle ne peut décrire de manière satisfaisante les éventuelles réactions de sorption ou de coprécipitation assez complexes pouvant donner lieu à une consommation de silicium par la solution, et ainsi relancer la dissolution du verre.

### I-2-2-3 Autres descriptions des mécanismes de dissolution

→ Selon Oelkers et Gislason [44-45], les vitesses relatives d'hydrolyse des verres et minéraux complexes sont fortement corrélées aux vitesses de dissolution des oxydes simples. Selon ces auteurs, les réactions d'échanges protoniques se produisent successivement pour les différents éléments du matériau selon leur mobilité au sein de ce dernier (interdiffusion cations/protons). Ainsi, après le départ des ions modificateurs, puis des intermédiaires (par ordre de mobilité), il ne reste en surface du matériau que le squelette silicaté. L'hydrolyse préférentielle des complexes précurseurs silicatés termine la destruction du réseau.

Remarque : Cette description rejoint la loi du 1<sup>er</sup> ordre (Grambow, [40]), une fois qu'il ne reste plus que le squelette silicaté en surface. La dissolution de la matrice est alors contrôlée par l'activité de la solution en acide orthosilicique. Ce modèle ne peut, pas plus que la loi du 1<sup>er</sup> ordre, rendre compte des effets de recondensation de produits secondaires liées par exemple à l'atteinte d'une limite de solubilité pour un élément autre que le silicium.

→ Le modèle de protonation décrit par Furrer et Stumm [46] permet de mieux comprendre certains phénomènes liés au pH de la solution lixivante. Ces auteurs stipulent qu'en l'absence de ligands, la cinétique de dissolution d'un oxyde est contrôlée par la concentration de protons par unité de surface du matériau (influence de la coordination de surface). Ainsi pour  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en milieu acide, la loi cinétique est de la forme :  $V = k_H (C_H^3)^3$ , où  $C_H^3$  est la concentration en protons par unité de surface, et  $k_H$  une constante. Plus le pH est acide, plus  $C_H^3$  augmente, et plus le nombre de complexes activés tri-protonés d'aluminium en surface augmente, favorisant le relâchement de ces espèces en solution. Plus généralement ce modèle nous indique que la dissolution d'un oxyde simple est plus faible lorsque le pH est égal au pH de charge de surface zéro (« pH of zero net surface charge » :  $\text{pH}_{\text{zns c}}$ ). Ce  $\text{pH}_{\text{zns c}}$  correspond donc pour un oxyde comme  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  au minimum de solubilité de ce composé.

→ Enfin, un des facteurs prédominants dans la cinétique de dissolution d'un minéral ou d'un verre, selon Bunker et al. [47-48], est la vitesse à laquelle l'eau moléculaire pénètre la structure, elle même liée au degré d'ouverture du réseau vitreux [49]. Ces auteurs ont démontré que la limite entre diffusion de l'eau par hydrolyse et diffusion moléculaire correspondait à un rapport  $\approx 1$ , entre le diamètre des trous dans le matériau et le diamètre d'une molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . Lorsque ce rapport est supérieur à 1, c'est la diffusion moléculaire qui contrôle la dissolution du matériau alors que pour un rapport inférieur à 1, la diffusion par hydrolyse est prédominante.

Tous ces paramètres interviennent parfois simultanément dans la corrosion d'un verre, rendant les mécanismes très complexes dans certains cas. Il sera fait appel dans la suite (au besoin) à chacune de ces descriptions afin de décrire et de comprendre au mieux les différentes étapes de la corrosion des verres quaternaires  $\text{LnYSiAlO}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Ce}$ ), sujet de notre attention dans le présent travail.

## I-2-3 Comportement des verres à l'irradiation

Parmi les effets qui peuvent être induits par l'irradiation se trouvent la fracturation du verre et la modification du comportement à la lixiviation [9, 50]. La fracturation peut-être causée par des contraintes mécaniques dues à l'hélium dégagé lors des émissions alpha ou plus généralement par des modifications structurales (cristallisation, démixtion) entraînant localement de fortes tensions au sein du réseau. La dévitrification du matériau peut également fortement modifier la durabilité chimique de ce dernier, de même que les changements d'états d'oxydation de certains éléments susceptibles d'intervenir sous irradiation. Parmi les effets moins directs, la radiolyse de l'eau environnante est également susceptible de modifier l'altérabilité du verre (formation de radicaux, baisse du pH...).

Les méthodes de simulation de l'irradiation généralement utilisées sont, soit l'utilisation de faisceaux externes de particules (irradiation externe à base d'alphas, d'électrons, d'ions lourds...) ou de rayonnements (rayons X,  $\gamma$ ), soit les expériences sur des échantillons dopés en radioéléments (autoirradiation). La seconde méthode est sans conteste la plus représentative du stockage réel, alors que la première repose sur l'utilisation de particules chargées et accélérées dont la nature et l'énergie peuvent varier au gré de l'utilisateur. Cette dernière approche présente cependant l'avantage de simuler simplement les différentes irradiations sans avoir à manipuler d'échantillons radioactifs. De plus, il s'agit d'un bon moyen pour comparer la tenue à l'irradiation d'un grand nombre de matrices potentielles de confinement en vue d'une première sélection parmi celles-ci. Il paraît cependant peu concevable de se baser uniquement sur des expériences en irradiation externe pour juger plus généralement du comportement à l'irradiation d'un matériau. Ainsi, dans tous les cas de figures, des études complémentaires devront être réalisées en condition d'autoirradiation afin de valider les résultats obtenus en irradiation externe. Pour des raisons pratiques, les débits de dose subis par les échantillons étudiés par ces deux méthodes sont supérieurs au débit observé en stockage réel, ceci afin de permettre une étude sur une échelle de temps humaine (10 à 30 ans en irradiation interne pour les verres actifs, quelques heures pour les verres irradiés en externe). On simule ainsi l'histoire radioactive du verre sur une période de confinement allant de  $10^5$  à  $10^7$  années.

Relativement peu d'études ont été réalisées en irradiation interne sur des verres nucléaires, en raison principalement des contraintes liées à la manipulation d'échantillons radioactifs qui nécessite un équipement lourd (labos chauds). Les principaux travaux effectués en France ont eu pour objet le verre R7T7 dopé en actinides (émetteurs  $\alpha$ ) [51-54]. Ces travaux ont montré une certaine hétérogénéité de répartition des radioéléments au sein de la matrice (verre contenant  $\text{PuO}_2$ ). Par ailleurs, d'autres travaux réalisés aux USA, en Allemagne et en Grande Bretagne [55-58] sur des verres borosilicates alcalins, ont montré la coexistence de processus de création de dégâts et de guérison sous irradiation. Enfin, concernant la durabilité chimique, très peu de modifications ont été observées lors de ces études sous autoirradiation, par rapport à des verres non-actifs.

Parmi les études en irradiation externe effectuées sur des verres R7T7 simplifiés (4- à 6-oxydes), se trouvent les travaux réalisés par Boizot et al. [59-62] et Abbas et al. [63-65]. Les particules utilisées dans ces expériences sont des électrons, des  $\text{He}^+$  (assimilés à des  $\alpha$ ) et des ions  $\text{Kr}^{3+}$  de quelques MeV ( $e^-$  : 2.5 MeV,  $\text{He}^+$  : 1.0 MeV,  $\text{Kr}^{3+}$  : 2.1 MeV). Ces particules sont utilisées pour simuler les dégâts électroniques ( $\beta$ ,  $\alpha$  en début de parcours) et les collisions nucléaires ( $\alpha$  en fin de parcours,  $\text{Kr} \Leftrightarrow$  noyaux de reculs) se produisant dans le colis.

Concernant les irradiations He et Kr, Abbas a montré une baisse de la dureté et du module d'Young pour les verres irradiés, avec une augmentation de la ténacité. Un gonflement général du matériau a également été observé (0.6 % en volume), et l'auteur a émis

l'hypothèse de la formation d'oxygène moléculaire sous irradiation. Un enrichissement superficiel en sodium (et ségrégation) a été corrélé avec une augmentation de la polymérisation du réseau dans la zone désalcalinisée en subsurface. Concernant les irradiations aux électrons, les travaux de Boizot et al. ont mis en évidence des conséquences structurales équivalentes à celles observées pour les irradiations He, avec des dégâts essentiellement liés aux excitations électroniques au sein du verre [60]. Les irradiations Kr, enfin, ont permis de mettre en évidence un processus de guérison de défauts (confirmés par dynamique moléculaire), se traduisant par une moindre repolymérisation du réseau sous faisceau comparativement aux irradiations  $\alpha$  et  $\beta$ .

Concernant le comportement à l'altération du verre, l'irradiation externe aux  $\text{He}^+$  donne lieu à un relâchement initial ( $V_0$ ) plus important en sodium, vraisemblablement consécutif à l'enrichissement de surface constaté sous irradiation [65]. Le Bore est également plus relâché en mode dynamique de lixiviation, ce qui peut être corrélé à la forte teneur en Na en surface susceptible de modifier la coordinence du bore et de favoriser la formation d'atomes d'oxygène non pontant dans cette épaisseur (sur quelques Å).

Boizot et al. [59] ont par ailleurs étudié l'influence de la température d'irradiation, de la température de recuit, du débit de dose et de la dose sur les modifications structurales engendrées par l'irradiation externe avec des électrons de 2.5 MeV (sur verre R7T7 à 4, 5 et 6 oxydes). Ces études par Raman et RPE ont mis en évidence que les recuits après irradiation n'avaient pas la même influence qu'un chauffage durant l'irradiation, avec une guérison des défauts plus importante dans le 2<sup>ème</sup> cas. Un effet de seuil de création de défauts a par ailleurs été observé pour des doses supérieures à  $10^4$  Gy.

### **I-3 Les verres quaternaires Ln(Y)SiAlO (Ln = lanthanide)**

Le verre quaternaire LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), de par ses propriétés physico-chimiques fait partie des matériaux susceptibles de servir de 1<sup>ère</sup> barrière de confinement spécifique des actinides mineurs (en substitution d'une partie des lanthanides). Les raisons du choix de ce verre sont exposées ci-après en commençant par le rôle joué par les lanthanides en tant qu'analogues des actinides (I-3-1). Les compositions proprement dites sont ensuite détaillées (I-3-2), suivies d'un bref inventaire de l'état des connaissances concernant la structure (I-3-3) et la durabilité chimique (I-3-4) de cette famille de verres. Enfin, la démarche générale de ce travail ainsi que quelques garde-fous sont érigés, afin de définir les objectifs de l'étude, d'évaluer son degré de représentativité et de fixer les limites de l'extrapolation au cas du confinement réel (I-3-5).

#### **I-3-1 : Comparaison actinides/lanthanides**

Pour tester le comportement d'un grand nombre de matrices de confinement sans production supplémentaire de déchets radioactifs, il convient d'utiliser des simulants non radioactifs des actinides. Les éléments terres rares sont de bons analogues chimiques de ces derniers de par leur couche interne 4f incomplète (couche 5f pour les actinides). Les rayons ioniques de ces deux séries d'éléments sont également très proches à valence identique comme indiqué dans le tableau I-10.

Elément	Configuration électronique	Rayon ionique (Å), NC*
Y	$4d^1 5s^2$	1.02 (III) NC = 8
La	$5d^1 6s^2$	1.16 (III) NC = 8
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	0.97 (IV) NC = 8 1.14 (III) NC = 8
Ho	$4f^{11} 6s^2$	1.02 (III) NC = 8
Th	$6d^2 7s^2$	1.05 (IV) NC = 8
U	$5f^3 6d^1 7s^2$	0.81 (VI) NC = 7 0.76 (V) NC = 6 0.89 (IV) NC = 6 1.03 (III) NC = 6
Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	1.10 (II) NC = 6 1.02 (III) NC = 6 0.98 (IV) NC = 8 0.75 (V) NC = 6 0.72 (VI) NC = 6 0.71 (VII) NC = 6
Pu	$5f^6 7s^2$	1.01 (III) NC = 6 0.96 (IV) NC = 8 0.74 (V) NC = 6 0.71 (VI) NC = 6
Am	$5f^7 7s^2$	1.09 (III) NC = 8 0.95 (III) NC = 8
Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	0.97 (III) NC = 6 0.95 (IV) NC = 8

\* NC = nombre de coordination ; données extraites de [65]

**Tableau I-10 :** Configuration électronique, degrés d'oxydations et rayons ioniques de quelques terres rares, actinides et de l'yttrium.

Des études ont montré que les actinides au degré d'oxydation III et IV et les lanthanides ont des propriétés thermodynamiques similaires [67-71]. En particulier, Boust (1986) [72] a mis en évidence que les lanthanides étaient de bons analogues naturels de Am qui est le seul transurannique à ne posséder que le degré d'oxydation (D.O.) III dans l'eau. De même, le Th(IV) et le Ce(IV) sont de bons simulants du Pu(IV) (et également du Np(IV) pour Th(IV)) [73-76]. Il est à noter dans notre cas, que le cérium se trouve à la valence III dans le verre CeYSiAlO, compte tenu des températures d'élaboration relativement élevées (~1600°C). Cependant, cet élément est également stable à la valence IV (Ce<sup>4+</sup>), et l'étude des effets liés à son éventuel changement de D.O. durant l'altération ou l'irradiation présente un grand intérêt car ce phénomène peut également intervenir dans le cas des actinides mineurs qui sont aussi multivalents.

Parmi les différences observées entre actinides et lanthanides, beaucoup proviennent du fait que les électrons 5f des premiers sont plus éloignés du noyau que les électrons 4f des seconds. Cela a pour conséquence de trouver des actinides avec des degrés d'oxydation plus élevés que les lanthanides, car la délocalisation des électrons 5f facilite les échanges avec les couches 6d et 7s. En conclusion, Les comportements géochimiques des lanthanides s'apparentent bien aux actinides III et IV.

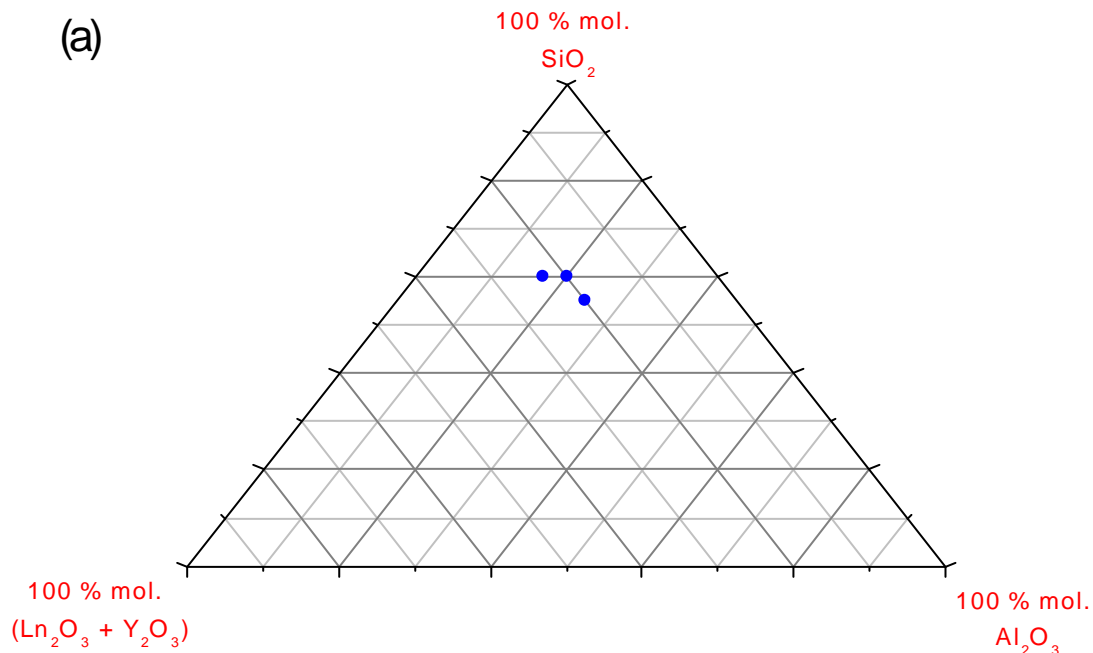
### I-3-2 Choix des compositions

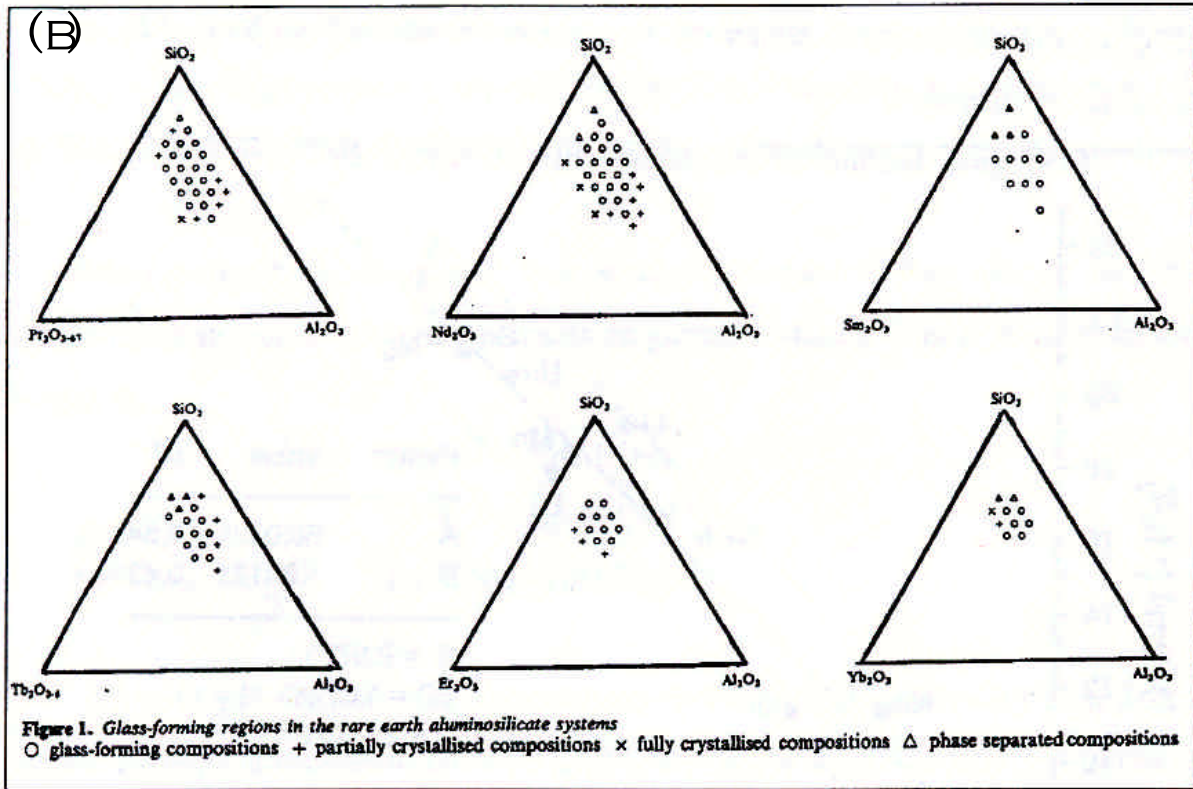
Afin de mener à bien cette étude, et en utilisant comme point de départ les travaux réalisés par Guillopé [77], 5 verres ont été élaborés, 3 au lanthane et 2 au cérium. Leurs compositions sont proches de la composition suivante (% atomique) : Si = 15, Al = 10, Y = 5, La(Ce) = 5 (tableau I-11).

Verre		% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CeO <sub>2</sub>
YLaSiAlO 1	% molaire	55	25	10	10	
	% atomique*	14.10 % de Si	12.82 % de Al	5.13 % de Y	5.13 % de La	
	% massique	29.17	22.41	19.77	28.65	
YLaSiAlO 2	% molaire	60	17	13	10	
	% atomique*	15.78 % de Si	8.94 % de Al	6.84 % de Y	5.26 % de La	
	% massique	31.27	15.03	25.45	28.26	
YLaSiAlO 3	% molaire	60	20	10	10	
	% atomique*	15.79 % de Si	10.52 % de Al	5.26 % de Y	5.26 % de La	
	% massique	32.29	18.27	20.23	29.19	
YCeSiAlO1	% molaire	54.56	18.17	9.08		18.17
	% atomique*	15.79 % de Si	10.52 % de Al	5.26 % de Y		5.26 % de Ce
	% massique	31.79	17.97	19.89		30.34
YCeSiAlO2	% molaire	50.00	22.72	9.09		18.19
	% atomique*	14.10 % de Si	12.82 % de Al	5.13 % de Y		5.13 % de Ce
	% massique	28.59	22.06	19.54		29.80

**Tableau I-11** : Compositions théoriques des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO élaborés.

Ces compositions sont également représentées sous forme de diagramme ternaire dans la figure I-18 (a), afin de pouvoir les comparer aux domaines de formation vitreuse pour les systèmes aluminosilicates de terres rares, tels qu'ils ont été déterminés par Ménard (1995) [78] (figure I-18 (b)).





**Figure I-18 :** Compositions des verres La(Ce)SiAlO élaborés (a), et domaines de formation vitreuse des verres LnSiAlO (Ln = lanthanide), d'après Ménard [78]

Ces teneurs élémentaires ont été fixées afin de faire varier notamment les rapports entre modificateurs (Y+Ln) et formateurs (Si+Al<sub>V</sub>). D'autres travaux ont été menés par Guillopé [77] sur le même type de verre, avec une étude structurale portant sur un éventail de compositions plus large. Cet auteur a porté son attention sur l'influence des cations Mg et Y sur une composition de base LaSiAlO. Les conclusions de cette étude sont détaillées dans la partie I-3-3 et I-3-4. Nous nous sommes servis de ces travaux comme d'une base, avec des compositions de verres au lanthane similaires, auxquelles nous avons adjoint deux compositions au cérium analogues (LaY1↔CeY2 et LaY3↔CeY1) dans le but d'étudier l'influence d'une substitution La/Ce sans autre modification élémentaire. Ce travail a été plus axé sur l'altérabilité et la résistance à l'irradiation de ces verres, ces deux axes constituant la partie « perspectives » du mémoire de thèse de Guillopé. Les rapports élémentaires pour chaque composition de verre élaboré sont indiquées dans le tableau I-12.

Verre	Al+Si/Y+Ln	Al/Si	Y/Ln
LaY1/CeY2	2.62	0.91	1
LaY2	2.04	0.56	1.3
LaY3/CeY1	2.5	0.66	1

**Tableau I-12 :** Rapport élémentaires pour les différentes compositions de verres

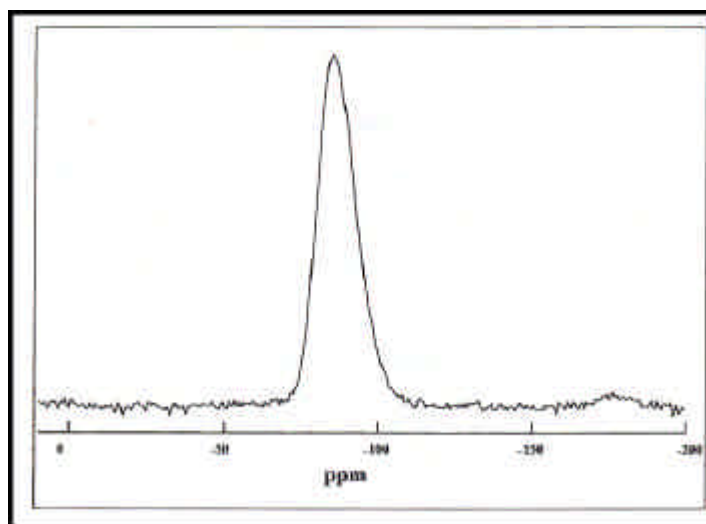
Les verres LaY1/CeY2 présentent un rapport Al/Si supérieur aux autres compositions, alors que LaY2 se caractérise par un rapport (Si+Al)/(Y+Ln) moins important et une teneur en yttrium supérieure à la teneur en lanthane. Il faut préciser que les teneurs en TR+Y (environ 10 % at. au total) sont très supérieures aux teneurs en actinides mineurs susceptibles d'être



immobilisées dans ce matériau si ce dernier est retenu comme matrice de confinement spécifique. A titre de comparaison nous avons vu au paragraphe I-1-2 que la composition du verre R7T7 comporte 0.072 % at. d'actinides mineurs (tableau I-4). Cela signifie que, seules 0.072 % at. des TR, sur les 10 % at. de départ (TR + Y), se verraient substituées par des actinides mineurs trivalents, laissant ainsi au verre des propriétés chimiques que l'on considérera proche du verre non actif étudié ici. L'autre point important est l'absence d'éléments alcalins ou alcalino-terreux dans le verre. Cette particularité leur confère des propriétés thermiques particulières ( $T_g$  et  $T_{\text{fusion}}$  élevées), liées à l'absence de "coulants" comme nous le verrons dans les parties II-1 et III-1-3.

### I-3-3 Connaissances sur la structure

D'un point de vue structural,  $\text{Si}_i\text{V}$  et  $\text{Al}_i\text{V}$  jouent le rôle de formateurs (tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$ ), comme détaillé dans la partie I-2-1. Des études  $^{29}\text{Si}$  RMN-MAS (Résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique), effectuées par Guillopé [77], ont montré que les espèces silicatées Q2 et Q3 (tétraèdres silicatés avec 2 et 3 oxygènes pontants respectivement) étaient majoritaires dans les verres au lanthane. Cependant, à cause du grand désordre structural apporté par les terres rares, les spectres ne sont pas très résolus (figure I-19).



**Figure I-19 :** Spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  (spectre extrait de la thèse de Guillopé (1999) [77])

La déconvolution de ce type de spectre ne permet pas de mettre en évidence des différences entre plusieurs compositions voisines de verres  $\text{LaYSiAlO}$ , mais confirme les fortes contributions des espèces Q2 et Q3, dont les gammes de déplacements chimiques sont indiquées dans le tableau I-13.

Entité Qn	Groupement correspondant	$\delta(\text{Si})$ (en ppm)
Q0	Monosilicate	-60 -85
Q1	Disilicate ou fin de chaîne	-70 -85
Q2	Milieu de chaîne	-75 -95
Q3	Ramification d'une chaîne	-90 -100
Q4	Réseau totalement réticulé	-105 -120

**Tableau I-13 :** Gamme de déplacement chimique en fonction de l'entité Qn [77]

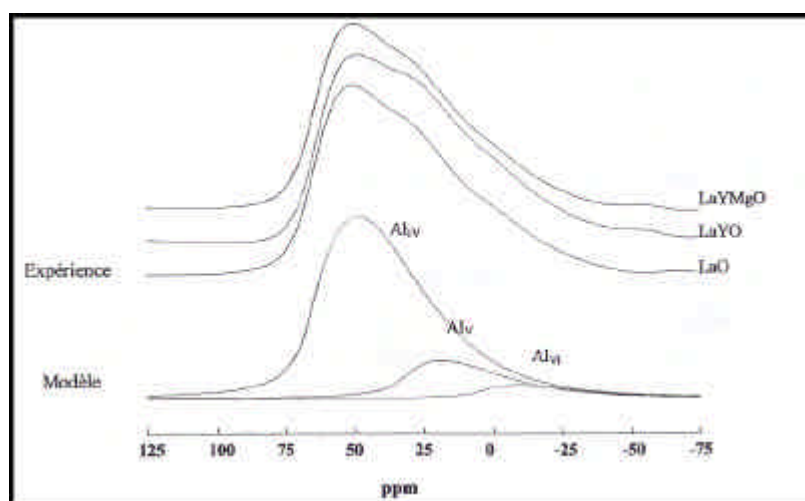
La comparaison entre un verre LaSiAlO et LaYSiAlO a cependant donné des résultats intéressants, comme indiqué dans le tableau I-14.

Verre	$\delta$ ( $^{29}\text{Si}$ ) (ppm)	FWHM	Population (%)
LaSiAlO	-90 (Q3)	17 ppm	51.0
	-85 (Q2)	10 ppm	49.0
LaYSiAlO	-91 (Q3)	15 ppm	47.0
	-84 (Q2)	11 ppm	53.0

**Tableau I-14 :** Résultats de la déconvolution des spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  pour les verres LaSiAlO et LaYSiAlO d'après Guillopé [77]

Ces résultats indiquent que la présence d'yttrium ( $\text{Y}^{3+}$ ) contribue à augmenter le rapport Q2/Q3, ce qui confirme que cet élément (de même que La) contribue au désordre et à la création d'atomes d'oxygène non pontants servant à compenser l'excès de charges positives (NBO).

Concernant l'aluminium, les spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS s'avèrent plus compliqués que pour  $^{29}\text{Si}$  du fait des couplages quadrupolaires intervenant pour ce noyau dont le spin est 5/2 (spin  $^{29}\text{Si} = 1/2$ , voir annexe I-4). La figure I-20 représente les spectres en une dimension, ainsi que les déconvolutions telles qu'elles ont été effectuées par Guillopé sur trois compositions de verres LaYSiAlO (noté LaO), LaYSiAlO (noté LaYO) et LaYMgSiAlO (noté LaYMgO).



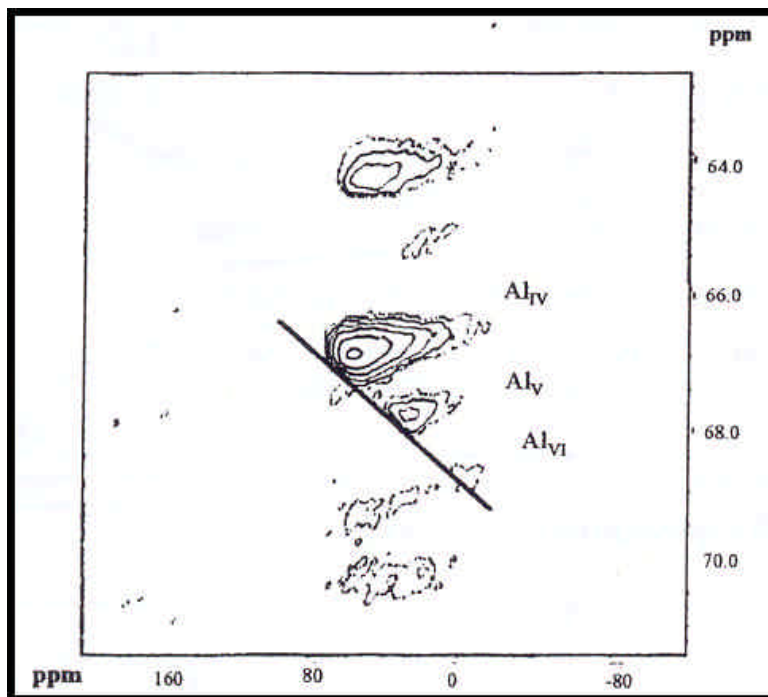
**Figure I-20 :** RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  1D, spectre extrait du mémoire de thèse de Sophie Guillopé [77]

On constate sur les spectres de la figure I-20 que l'aluminium en coordination 4 est bien majoritaire, mais les coordinations 5 et 6 sont tout de même présentes. Ces trois espèces se situent généralement dans les gammes de déplacements chimiques indiquées dans le tableau I-15.

Coordinnence	$\delta(\text{Al})$ (en ppm)
$\text{Al}_{\text{VI}}$	-20 20
$\text{Al}_{\text{V}}$	30 40
$\text{Al}_{\text{IV}}$	60 90

**Tableau I-15 :** Gamme de déplacement chimique en fonction de l'entité  $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$

La présence de  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  a par ailleurs été confirmée par une expérience RMN MQ-MAS (multiquanta magic angle spinning), qui permet l'obtention d'un spectre en deux dimensions (figure I-21), sur lequel apparaissent les trois sites sous la forme de tâches distinctes (voir annexe I-4 pour détails sur la technique).



**Figure I-21 :** RMN-MQMAS  $^{27}Al$  2D pour une verre LaYSiAlO (spectre extrait de la thèse de Guillopé (1999) [77])

Sur cette figure, chacune des tâches centrales correspond à un site différent pour l'aluminium :  $Al_V$ ,  $Al_V$ , et  $Al_{VI}$ . On suppose que les deux dernières espèces fortement chargées sont formées pour permettre au réseau de compenser l'excès de charges positives apportées par  $Ln^{3+}$  et  $Y^{3+}$ , et ce, de manière préférentielle à la création d'oxygènes non pontants sur les tétraèdres silicatés. Cette hypothèse est appuyée par la diminution du rapport  $Al_V/(Al_V+Al_{VI})$  quand on augmente le rapport  $Al/(Y+Ln)$  comme observé dans l'étude en question. Un spectre  $^{27}Al$  RMN MAS a également été acquis sur un verre sans yttrium LaSiAlO. Les résultats des déconvolutions, pour ce verre et son analogue contenant de l'yttrium (en substitution d'une moitié des terres rares), sont indiqués dans le tableau I-16.

Verre	$\delta$ ( $^{29}Si$ ) (ppm)	Population (%)
LaSiAlO	67 ( $Al_V$ )	79
	36 ( $Al_V$ )	16
	9 ( $Al_{VI}$ )	5
LaYSiAlO	68 ( $Al_V$ )	66
	34 ( $Al_V$ )	25
	8 ( $Al_{VI}$ )	9

**Tableau I-16 :** Résultats des fits des spectres  $^{27}Al$  RMN MAS pour les verres LaSiAlO et LaYSiAlO étudiés par Guillopé [77]

Ces résultats indiquent que le verre contenant de l'yttrium présente une plus importante contribution des espèces  $Al_V$  et  $Al_{VI}$ , qui sont formées préférentiellement à  $Al_V$  (en diminution) pour compenser l'excès de charges positives apportées par  $Y^{3+}$ .

Plus généralement, ces études confirment donc que la charge et la taille élevées des éléments Y et Ln contribuent à augmenter fortement le désordre au sein du réseau vitreux. Le rôle structural de ces éléments est cependant légèrement différent de celui d'un modificateur classique de type alcalin ou alcalino-terreux du fait de la force de champ qui les caractérise ( $\sim q/r^2$  avec "r" le rayon ionique et "q" la charge de l'ion), et qui contribue à créer des liaisons fortes avec l'oxygène (tableau I-17) [79].

Ions	$q/r^2$ ( $\text{\AA}^{-2}$ )*
La(3+) NC = 8	2.23
Ce(3+) NC = 8	2.31
Ce(4+) NC = 8	4.25
Y(3+) NC = 8	2.88
Si(4+) NC = 4	59.17
Al(3+) NC = 4	19.72
Na(1+) NC = 6	0.96
K(1+) NC = 8	0.44
Ca(2+) NC = 8	1.59

\* "q" = nombre de charges portées par l'ion, "r" = rayon ionique (tableau I-9 et [79])  
NC = nombre de coordination

**Tableau I-17 : Force de champ ( $q/r^2$ ) pour quelques éléments**

D'après ce tableau, les forces de champs des éléments terres rares et yttrium, et par suite les forces des liaisons Y-O, La-O et Ce-O (tableau I-9), suivent l'ordre suivant :  $F_{Y-O} < F_{Ce-O} < F_{La-O}$ . Les trois forces restent cependant très comparables confirmant les propriétés très similaires de l'yttrium avec les terres rares, ce dernier se distinguant essentiellement par son rayon ionique plus petit équivalent à celui de la terre rare  $Ho^{3+}$  (tableau I-10). La forte ionicité des liaisons avec l'oxygène pour ces éléments est également la cause du nombre de coordination (NC) des terres rares et de Y au sein des verres :  $8 \leq NC \leq 12$ , d'après Tanabé et al. [80-82]. Il faut cependant remarquer que dans des milieux plus ordonnés, NC est moins important : NC = 7 et 6 dans  $Eu_2O_3$  de types B et C respectivement [80-82]. Ces forces de liaisons importantes expliquent que les verres aux terres rares soient réfractaires par comparaison aux verres alcalins ou alcalino-terreux dont les forces de liaisons avec l'oxygène sont nettement inférieures. Les oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux sont d'ailleurs de ce fait appelés « coulants » car ils diminuent  $T_{fusion}$  et  $T_g$ .

Parmi les études récentes menées sur les verres aluminosilicates de terres rares, on trouve celle de Sen [83], qui a mis en évidence la présence de clusters de Nd dans un verre silicate dopé en Nd (2400 ppm de  $Nd_2O_3$ ) par spectroscopie EXAFS (seuil  $L_{III}$  du Nd). Cet auteur a en effet montré l'existence de liaisons Nd-O-Nd avec des distances caractéristiques de 2.35 Å et 3.80 Å pour Nd-O et Nd-Nd respectivement. Le co-dopage en aluminium (7300 ppm de  $Al_2O_3$ ) a en revanche permis de montrer une dispersion plus homogène des atomes de néodyme, avec formation de liaisons Nd-O-Al et une augmentation de la teneur en liaisons Nd-O-Si. De même, en présence d'aluminium les distances Nd-O augmentent (2.62 Å, contre 2.35 Å précédemment), indiquant un polyèdre de coordination plus volumineux dans le verre aluminosilicaté. La conclusion de ce travail est que l'aluminium favorise l'incorporation des ions terres rares dans les matrices silicatées et réduit la formation de clusters riches en TR. L'explication proposée est le rôle de compensateur de charge joué par les tétraèdres (noté

$AlO_4^-$ ), chargés négativement. On peut donc supposer d'après ces résultats que les ions TR sont préférentiellement entourés de tétraèdres d'aluminium au sein des verres aluminosilicates.

Nous qualifierons par la suite les ions  $Ln^{3+}$  ( $Ln$  = Lanthanides ou terres rares (TR)) et  $Y^{3+}$  de modificateurs tout en gardant à l'esprit que le rôle structural de ces derniers ne peut pas être comparé à celui d'un modificateur classique de type alcalin ou alcalino-terreux ( $Na^+, K^+$ ) pour les raisons exposées ci-avant. De même, l'aluminium sera souvent qualifié par la suite de formateur du fait de la prédominance des espèces  $Al_V$  dans le verre, mais on se rappellera que  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  ne peuvent pas remplacer  $Si_{IV}$  de manière isomorphe, et ne sont de ce fait pas formateurs.

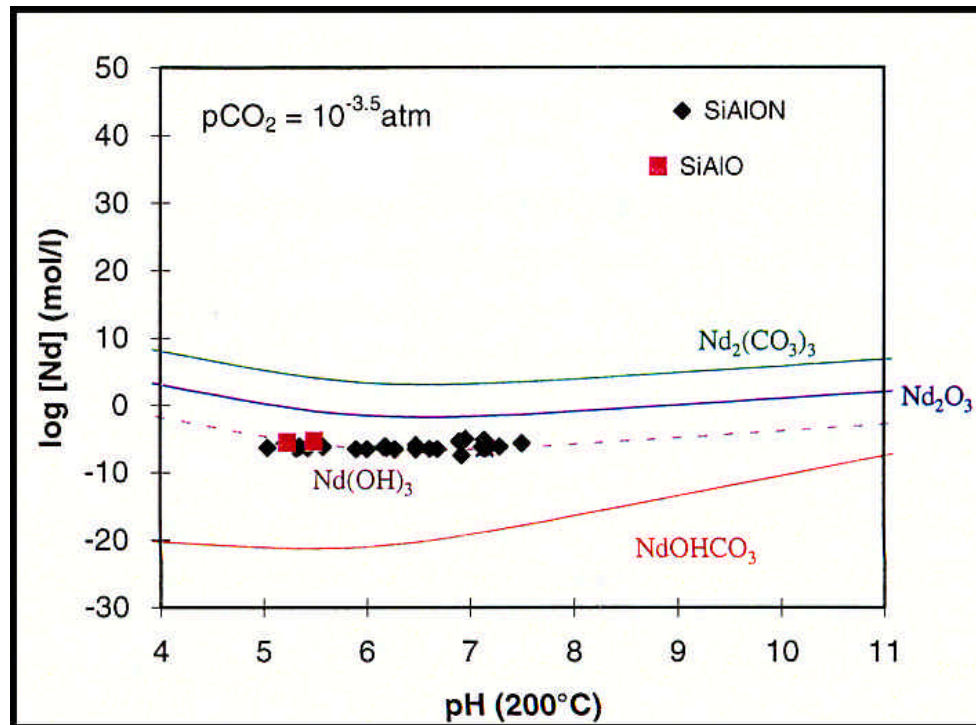
### I-3-4 Connaissances sur la durabilité chimique

Parmi les études menées sur la durabilité chimique des verres  $LnSiAlO$  ( $Ln$  = lanthanides ou/et yttrium), on peut citer entre autres les travaux de Guillopé [77], Bois [84-86] et Leturcq [6], portant respectivement sur des verres  $La(Y)SiAlO(N)$  et  $NdSiAlO(N)$ , avec des teneurs en TR équivalentes aux nôtres.

Le travail réalisé par Guillopé [77] et Bois [84-86] a permis de montrer que les verres  $La(Y)SiAlO(N)$  possédaient une très bonne durabilité chimique. Des expériences de lixiviation en mode statique (dans de l'eau distillée à  $90^\circ C$ ) ont révélé que les phénomènes d'altération n'interviennent que sur de faibles épaisseurs de matière pour ce matériau, d'où une grande difficulté à analyser la couche altérée. Cet auteur a cependant constaté une rétention en éléments lourds, lanthane (et yttrium pour  $LaYSiAlO$ ) en surface du verre. Une altération plus agressive en Soxhlet (mode dynamique) a mis en évidence que les verres  $LaSiAlO$  développaient une pellicule d'hydroxycarbonate de lanthane en surface (plaquettes cristallines de formes irrégulières). Par contre, au même stade de l'altération, la surface des verres contenant de l'yttrium est enrichie en La et en Y (et appauvrie en Si et Al), avec une surface qui reste amorphe. De plus, dans ce dernier cas, la surface altérée ne présente pas de dépôt aussi homogène que pour le verre sans yttrium, on observe seulement des trous micrométriques parsemant la surface, et des enrichissements ponctuels en Y, La, et/ou Al. Une comparaison des teneurs en solution de ces éléments (après 1 mois d'altération dynamique entre pH 6 et 9), avec les solubilités théoriques des phases  $AlOOH$  et hydroxydes de TR (et hydroxycarbonates), a permis d'envisager un possible contrôle de la dissolution par ces composés pour des pH proches de la neutralité. Enfin, la comparaison verre azoté/verre oxyde effectuée dans cette étude, n'a révélé aucune influence notable de l'azote sur la durabilité chimique de ce type de verre. En revanche, l'une des conclusions apportées par cet auteur est que l'yttrium améliore la durabilité aqueuse du verre, qui résulte d'un enrichissement de la surface en yttrium sur une épaisseur très faible d'environ 10 nm (après 1 mois d'altération à faible S/V,  $96^\circ C$  et en conditions statiques), contre une couche d'altération d'environ 1  $\mu m$  pour le verre sans yttrium. Ainsi, l'un des objectifs du présent travail sera d'apporter des arguments afin de mieux comprendre le rôle joué par l'yttrium lors de l'altération de ce type de verre.

Les travaux de thèse de Leturcq [6] ont porté sur le verre  $NdSiAlO$  ( $\approx 20$  % mol. de  $Nd_2O_3$ ) et son homologue azoté, altéré dans différentes conditions de température et pour différents rapports S/V. Ses études ont confirmé d'une manière générale que ce type de verre était très peu corrodé par l'eau pure. Les expériences menées en milieu ouvert, carbonaté, à  $200^\circ C$ , ont révélé la formation durant l'altération de carbonate de Nd hydraté en surface

(cristaux en aiguilles de plusieurs  $\mu\text{m}$ ). Cependant, la précipitation de cette phase ne peut être tenue pour responsable des faibles relâchements observés en solution, comme l'indiquent des expériences en milieu décarbonaté qui ont donné lieu aux mêmes conclusions qu'en milieu carbonaté. Il y a donc formation d'une couche protectrice indépendante du taux de carbonate dissous dans le milieu aqueux. Une comparaison entre les teneurs en Nd trouvées en solution et les courbes de solubilité théoriques de différents composés du Nd ont montré que les points expérimentaux concordaient avec la courbe de solubilité de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  (figure I-22). On peut donc supposer que l'hydroxyde de terre rare est le composé qui contrôle la dissolution du verre même si une certaine quantité d'hydroxycarbonate est susceptible de se former en surface selon les conditions d'altération.



**Figure I-22 :** Solubilité de l'oxyde, de l'hydroxyde et des carbonates de Nd (à 200°C) comparées aux relâchements en solution des verres  $\text{NdSiAlO(N)}$  (noté  $\text{SiAlO}$  et  $\text{SiAlON}$ ), altérés en eau pure à 200°C (figure extraite de [6])

L'utilisation d'un complexant du Nd a par ailleurs permis de confirmer que la passivation observée était bien liée à la terre rare, car l'altération redevient comparable à celle d'un verre basaltique quand Nd ne peut pas s'accumuler en surface (consommation du Nd par la solution complexante). D'autres expériences en milieu fermé à 90°C et fort S/V (rapprochement des conditions de saturation), n'ont révélé aucune couche d'altération visible par MEB en surface du verre, indiquant la formation potentielle d'une pellicule protectrice très fine en surface du verre dans ces conditions moins agressives  $\leq 50 \text{ nm}$  d'après les relâchements en Nd). Il est à noter que ce phénomène de passivation est lié à la forte teneur de ce type de verre en terre rare (53 % en masse d'oxyde de Nd), et que d'autres verres contenant des TR en teneurs plus faibles ne donnent pas lieu à une telle passivation, du fait d'une accumulation moins importante d'hydroxyde en surface.

A noter que, pour toutes ces expériences, le pH a été choisi proche de la neutralité au départ (eau pure :  $\text{pH} \approx 5.5-6$ ), puis laissé libre d'évoluer au cours de l'altération. Or, des

expériences en milieu plus acide ou plus basique auraient sans doute mieux permis de corréler les relâchements en solution avec les solubilités des différents éléments constitutifs du verre aux différents pH. C'est pourquoi, le présent travail s'est fixé pour objectif de mieux comprendre l'influence du pH sur la dissolution de ce type de verre au moyen d'expériences à différents pH sur la gamme allant de 2 à 13, et ce, afin de mettre en évidence les phases secondaires contrôlant la dissolution dans chacune des conditions étudiées comme nous le verrons par la suite.

### I-3-5 Démarche générale, objectifs de l'étude et garde-fous

#### I-3-5-1 Démarche générale

La démarche adoptée dans cette étude pour représenter la radioactivité des actinides sur des échantillons contenant des simulants lanthanides, consiste à les irradier de manière externe. Des faisceaux de particules chargées ( $\beta$  ou ions lourds) sont ainsi utilisés afin de fournir de manière accélérée la dose intégrée par un verre nucléaire pendant plusieurs milliers d'années (2 doses pour  $\beta$  et 1 dose pour les ions lourds). Les conséquences structurales de l'irradiation aux électrons sont ensuite étudiées, puis les échantillons sont lixiviés (irradiés  $\beta$  et ions lourds), afin de comparer leur durabilité chimique à celle des verres non irradiés.

#### I-3-5-2 Objectifs

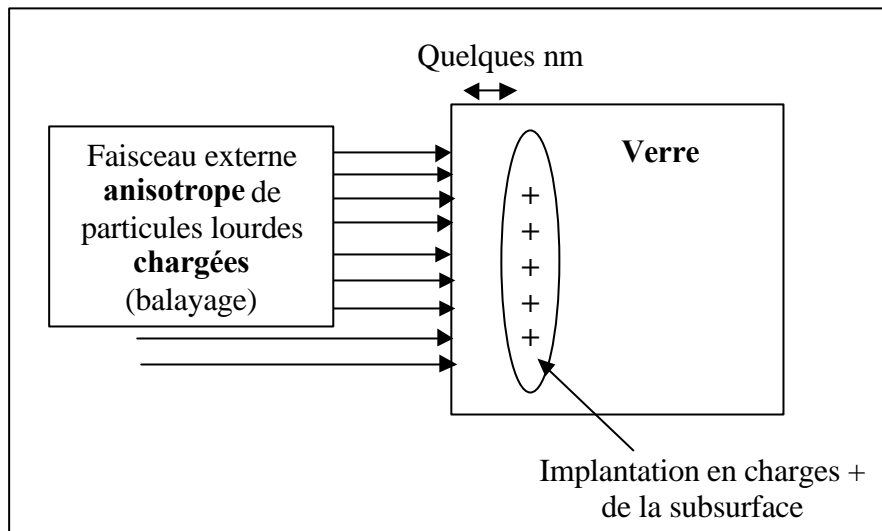
Les objectifs de cette étude sont résumés ci-après :

- Elaborer des verres homogènes riches en TR et en Y, en grande quantité (coulées ~ 300g).
- Confirmer l'ordre de grandeur de la vitesse initiale de dissolution de ce type de verre.
- Etudier l'influence du pH sur les mécanismes et les cinétiques de dissolution du verre.
- Déterminer les effets de l'irradiation ( $\beta$  et ions lourds) sur la structure et la durabilité.
- Etablir des corrélations entre la composition du verre, la durabilité et les effets d'irradiation.

Concernant les irradiations aux électrons (4<sup>ème</sup> point), une étude structurale (RMN, Raman, RPE) a été menée sur les verres en parallèle des caractérisations élémentaires (MEB-EDS, Microsonde nucléaire...), ceci afin de pouvoir corréler les modifications microscopiques causées par l'irradiation  $\beta$  (modifications de structure), à des propriétés macroscopique telle que la dureté superficielle ou la durabilité chimique. L'analyse systématique des lixiviats (par ICP-MS et spectrophotométrie) nous a permis d'effectuer des bilans matière dans chaque cas et ainsi d'évaluer les pertes de masses normalisées, afin de définir les compositions les plus durables dans chacune des conditions d'altération mises en œuvre (avec ou sans irradiation).

#### I-3-5-3 Garde-fous

Parmi les problèmes de représentativité liés plus particulièrement à l'utilisation de faisceaux externes d'ions lourds de faibles énergies (et aussi pour des  $\alpha$  de moins de 10 MeV), se trouve l'accumulation de charges en subsurface et l'anisotropie de l'irradiation (figure I-23).



**Figure I-23** : Schéma des expériences d'irradiations externes aux ions lourds

La charge et l'anisotropie du faisceau incident sont ainsi susceptibles d'engendrer des effets perturbateurs et ainsi de nuire à la représentativité des expériences comme souligné dans la partie I-3-5. L'anisotropie du faisceau intervient également pour les irradiations  $\beta$ , même si dans ce cas, le problème d'accumulation de charges dans l'échantillon ne se pose pas en raison du parcours plus important des électrons de quelques MeV dans le verre (plusieurs mm), qui permet des irradiations en volume. Il est à noter que ce dernier point a son importance, car il signifie que l'analyse structurale sera possible sur les verre irradiés aux électrons, alors que dans le cas des particules lourdes seule l'extrême surface est irradiée, rendant difficile l'utilisation de techniques de volume comme la RMN, le Raman ou la RPE.

Toujours en terme de représentativité, des interrogations peuvent également être formulées concernant les fortes doses et débits de dose appliqués en irradiation externe, et ce, même si Boizot et al. [59] ont montré que l'effet de ce dernier paramètre était limité sur la structure d'un verre allégé R7T7 (voir partie I-2-3). Enfin, les irradiations aux électrons et ions lourds ne permettent pas de simuler les effets mécaniques liés à l'accumulation d'hélium (émetteurs  $\alpha$ ) au sein du verre.

Ainsi, même si l'étude à partir des terres rares est riche d'intérêts dans le but de comparer les comportements des différentes matrices potentielles de confinement, il convient de rester prudent quant à l'extrapolation des informations obtenues au cas réel. Des études en condition de dopage interne en radioéléments doivent être effectuées en dernier ressort afin de valider les résultats obtenus sur les matrices qui auront été sélectionnées après des expériences d'irradiation externe. C'est donc conscient de ces limites et garde-fous que nous aborderons le problème concernant les verres LaYSiAlO et CeYSiAlO étudiés ici.



## **Références**

- [1] <http://www.cea.fr/fr/institutions/nucleaire.htm>
- [2] <http://www.andra.fr/fr/landra/loi.htm>
- [3] Le Journal du CEA Saclay, N°15, Gestion des déchets nucléaires Recherche/Résultats (sept. 2001)
- [4] Hj. Matzke and E. Vernaz, *Journal of Nuclear Materials*, 201 (1993) 295.
- [5] J. Lefèvre, *Les déchets nucléaires*, collection CEA série synthèse, Eyrolles Ed., Paris, 513p.
- [6] G. Leturcq, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1998)
- [7] G. Leturcq, G. Berger, T. Advocat and E. Vernaz, *Chemical Geology*, 160, p.39-62 (1999)
- [8] *Revue Clefs du CEA*, ISSN 0298-6248, N°46, printemps 2002.
- [9] N. Jacquet Francillon, *Les verres dans les stockages*, DCC, Rapport CEA-R-5656, (1994)
- [10] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson éd., Paris, 391 pages (1982)
- [11] H. Scholze, *Le verre, nature, structure et propriétés*, deuxième édition, Institut du verre, Paris (1980)
- [12] A. Paul, *Chemistry of glasses*, seconde édition, Chapman & Hall, (1990)
- [13] C.H.L. Goodman, *The structure of silica glass and its surface*, *Phys. And Chem. of Glasses*, 27, 27-31, (1985)
- [14] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841 (1932)
- [15] B.E. Warren, , H. Krutter et O Morningstar, *J. Amer. Cer. Soc.*, 19, 202, (1936)
- [16] V.M.Goldschmidt, *Shrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo)*, I. Math. Naturwiss. Kl. N°8, 7, 156, (1926)
- [17] J.E. Stanworth, *J. Soc. Glass Technol.*, 30, 54T (1946) ; 32, 154T, 366T, (1948) ; 36, 217T, (1952)
- [18] L. Pauling, *The chemical bond*, Cornell University Press (1960)
- [19] K.H. Sun, *J. Amer. Cer. Soc.*, 30, 277, (1947)
- [20] H. Rawson, Dans *C. R. IV° Congrès international du verre*, Paris. Imp. Chaix Paris, (1956)
- [21] G.N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 71, N°1-3, p.203-217 (1985)
- [22] E.Y. Vernaz, and J.L Dussossoy, *Applied Geochemistry*, Suppl. issue N°1, pp.13-22 (1992)
- [23] E.Vernaz, S. Gin, C. Jégou an I . Ribet, *J. Nucl. Mat.* 298, 27-36 (2001)
- [24] E.Y. Vernaz, T. Advocat and J.L. Dussossoy, *Ceramic transactions* 9, 175-185 (2001)
- [25] T. Advocat, J.L. Crovisier and E.Y. Vernaz, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II*, p.407-412 (1991)
- [26] S. Gin and J.P. Mestre, *J. Nucl. Mat.* 295, 83-96 (2001)
- [27] W.L. Bourcier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*,212, p.3 (1991)
- [28] J.L. Nogues, thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier (1984)
- [29] N. Godon, Thèse de l'Université d'Orléans (1988)
- [30] C. Fillet, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier (1987)
- [31] L. Trotignon, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (1990)
- [32] E.C. Buck and J.K. Bates, *American Chemical Society*, p. 728 (1994) ; *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII Symposium*, p.585-593 (1994)
- [33] J.C. Cunnane, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 294, p.225 (1993)
- [34] L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 28, p.83 (1978)
- [35] B. Grambow, *Sci. Basis for Nuclear Waste Management VIII MRS Proceedings*, 44, p.15 (1984)

- [36] P. Aagaard and H.C. Helgeson, *Am. J. Sci.*, 282, 237-285 (1982)
- [37] F. Delage and J.L. Dussossoy, *Sci. Basis for Nuclear Waste Management XIV, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol.212, pp.41-47 (1990)
- [38] J.L. Dussossoy, F. Delage et E.Y. Vernaz, NT SCD.91.24 (1991)
- [39] T. Advocat, D. Ghaleb et E.Y. Vernaz, RT DPR n°91.26 (1992)
- [40] B. Grambow, W. Lutze, R.C.C. Ewing and L.O. Verme, *Sci. Basis for Nuclear Waste Management XI, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 112, pp.531-542 (1987)
- [41] J. Schwarzenhuber, W. Furst, H. Renon, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, p.1867 (1987)
- [42] J.L. Dussossoy, C. Compagnon et E. Vernaz, NT SCD n°91.20 (1991)
- [43] W.L. Bourcier, K.G. Knauss, C.I. Mezbacher, *Sixth Int. Symp. Water Rock. Interactions*, ed. A.A. Balkema (1989)
- [44] E.H. Oelkers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, N°21, pp.3703-3719 (2001)
- [45] E.H. Oelkers and S.R. Gislason, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, N°21, pp.3671-3681 (2001)
- [46] G. Furrer and W. Stumm, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp.1847-1860 (1986)
- [47] B.C. Bunker, *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 300-308 (1994)
- [48] B.C. Bunker, G.W. Arnold, D.E. Day and P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 226-253 (1986)
- [49] G. Perera and R.H. Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (6), 1269-1274 (1991)
- [50] Y. Adda, A. Barbu, G. Brebec, N.V. Doan, R. Gupta, Y. Limoge, B. Perrailon, P. Régnier et Y. Serruys, *Annales de Chimie – Sciences des Matériaux Paris, France, Chim. Fr.*, V.10(5), pp. 499-513 (1985)
- [51] R. Bonniaud, BIST CEA N°217, septembre 1976
- [52] G. Rabot et F. Laude, RT DGR N°97, septembre 1976
- [53] N. Jacquet-Francillon et E. Vernaz, RT DGR N°235, juin 1982.
- [54] N. Jacquet-Francillon, E. Vernaz, R. Berthomieu et A. Magnier, RT DGR N°233, Avril 1982.
- [55] W. Primak, *Nuclear Science and Engineering*, 86, p.191-205 (1984)
- [56] W. Bruns and al., AERE-R.10189, july 1981.
- [57] K. Scheffler and U. Riege, KFK 2422, April 1977.
- [58] K. Scheffler and U. Riege, KFK 2456, juin 1977.
- [59] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb and G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids*, vol.283, no.1-3, p.179-85 (2000)
- [60] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard and G. Calas, *Nuclear-Instruments-&-Methods-in-Physics-Research,-Section-B-(Beam-Interactions-with-Materials-and-Atoms)*. vol.166-167; p.500-504 (2000)
- [61] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard and G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids*. vol.243, no.2-3; p.268-72 (1999)
- [62] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb and G. Calas, *Nuclear-Instruments-&-Methods-in-Physics-Research,-Section-B-(Beam-Interactions-with-Materials-and-Atoms)*. vol.141, no.1-4, p.580-4 (1998)
- [63] A. Abbas, JM. Delaye, D. Ghaleb, Y. Serruys and G. Calas, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII. Symposium (Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.608)*. Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA, pp. p.481-6 (2000)
- [64] A. Abbas, Y. Serruys, D. Ghaleb, JM. Delaye, B. Boizot, B. Reynard and G. Calas, *Nuclear-Instruments-&-Methods-in-Physics-Research,-Section-B-(Beam-Interactions-with-Materials-and-Atoms)*. vol.166-167; p.445-450 (2000)
- [65] A.Abbas, Thèse de doctorat, Université Paris 7 (2000)
- [66] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976)

- [67] G.R. Choppin, *J. Less-Common Met.*, 93, 323-330 (1983)
- [68] J.W. Ward, *J. Less-Common Met.*, 93, 279-292 (1983)
- [69] F. David, *J. Less-Common Met.*, 121, 27-42 (1986)
- [70] L.R. Morss, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C.G. Sombret Ed., 275-281 (1992)
- [71] L.R. Morss and C.W. Williams, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, C.G. Sombret Ed., 283-288 (1992)
- [72] D. Boust, *Thèse de Doctorat – Université de Caen*, 250 p. (1986)
- [73] K.B. Krauskopf, *Chem. Geol.*, 55, 323-335 (1986)
- [74] J.C. Dran, G. Della Mea, A. Paccagnella, J.C. Petit et M.T. Menager, *Radiochim. Acta*, 44/45, 299-304 (1988)
- [75] E.R. Vance, B.D. Begg, R.A. Day and C.J. Ball, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, 767-74 (1995)
- [76] B.D. Begg, E.R. Vance and G.R. Lumpkin, *In Sci. Basis for Nuclear Waste Management XXI*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 506, 79-86 (1998)
- [77] S. Guillopé, *Thèse de doctorat, Université de Rennes 1* (1999)
- [78] O. Ménard, *Thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille* (1995)
- [79] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A 32, 751 (1976)
- [80] S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [3], p. 503-506 (1992)
- [81] S. Tanabe, N. Soga, K. Hirao and T. Hanada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [6], P.1733-36 (1990)
- [82] S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 113, p.178-84 (1989)
- [83] S. Sen, *J. Non-cryst. Solids*, 261, P. 226-236 (2000)
- [84] L. Bois, N. Barré, M.J. Guittet, M. Gautier-Soyer, J.P. Duraud, P. Trocellier, P. Verdier and Y. Laurent, *J. Nucl. Mat.* 277, (2000), 57
- [85] L. Bois, M.J. Guittet, N. Barré, P. Trocellier, S. Guillopé, M. Gautier, P. Verdier and Y. Laurent, *J. Non Cryst. Solids*, 276, p. 181-194 (2000)
- [86] L. Bois, N. Barré, M.J. Guittet, S. Guillopé, P. Trocellier, M. Gautier-Soyer, P. Verdier and Y. Laurent, *J. Nucl. Mat.*, 300, p. 141-150 (2002)

## **Liste des annexes au chapitre I**

Annexe I-1 : Texte de la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires.

Annexe I-2 : Inventaire succinct des matrices potentielles d'immobilisation de radioéléments à vie longue.

Annexe I-3 : Four à induction directe (système d'autocreuset)

Annexe I-4 : Principe de la RMN du solide haute résolution

# **Chapitre II**

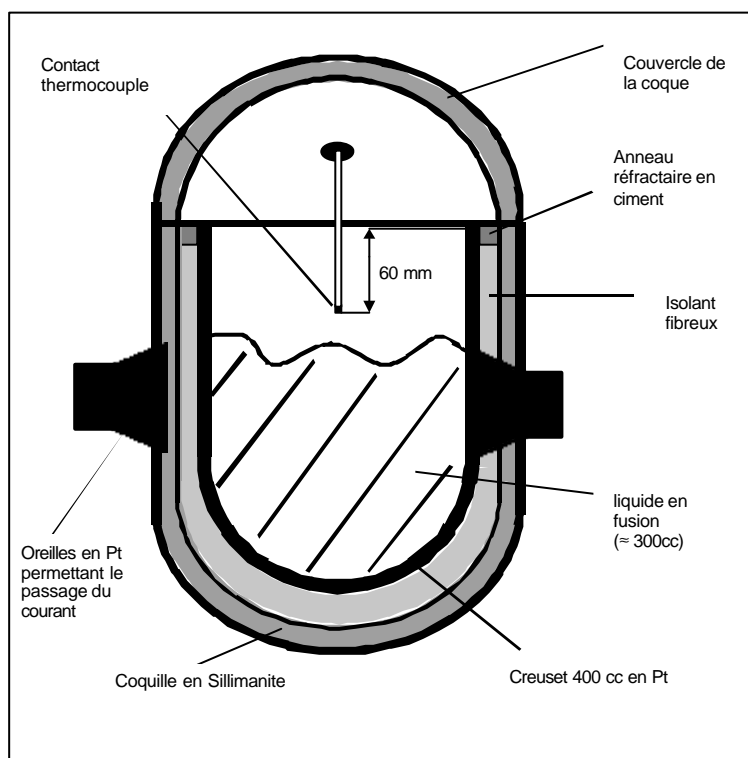
## Protocoles expérimentaux



Cette partie a pour but de détailler les différents montages expérimentaux utilisés durant la thèse et ne contient pas de résultats. Les protocoles décrits concernent tout d'abord l'élaboration et la mise en forme des verres (II-1), puis sont détaillés les montages de lixiviation (II-2) et d'irradiation externe (II-3). Enfin, des précisions sont apportées sur les techniques utilisées pour l'analyse des solutions d'une part (II-4), et pour l'analyse du solide d'autre part (II-5). Il sera fait référence à chacune de ces sous-parties dans la suite du mémoire lorsqu'interviendront les techniques en question. Afin de ne pas alourdir le contenu de ce chapitre, le principe des techniques ne sera que succinctement décrit et de plus amples précisions pourront être trouvées, soit en annexe, soit dans la littérature indiquée. En revanche, les raisons qui ont poussé au choix de ces techniques et méthodes sont développées, avec en point de mire, ce qu'elles apportent à l'étude de l'irradiation et de l'altération des verres.

## **II-1 Elaboration et mise en forme des verres**

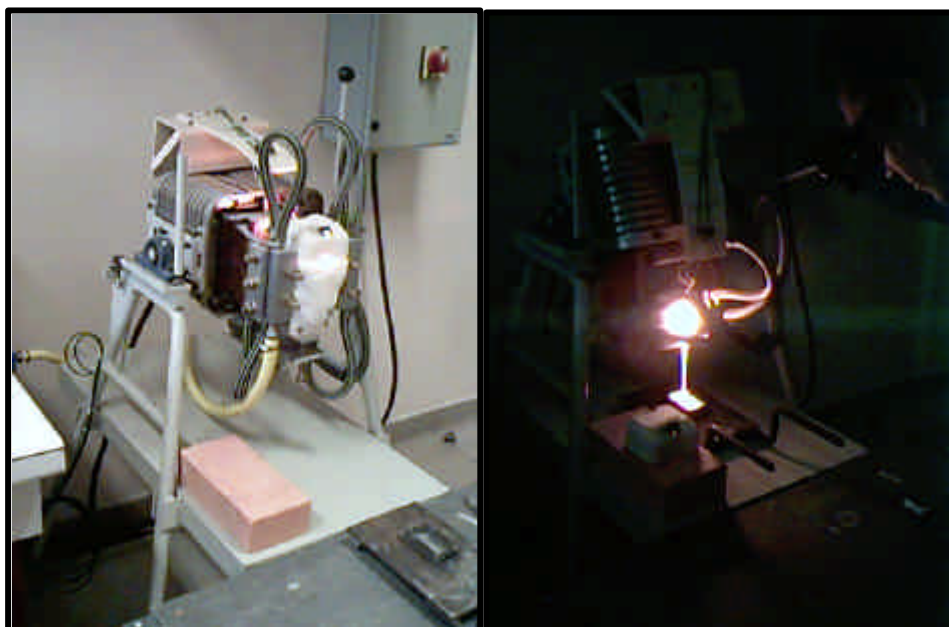
Les verres oxydes (tableau I-11) ont été synthétisés sous atmosphère ambiante dans une four de fusion basculant à effet joule de 220V muni d'un creuset en platine de 400 ml schématisé sur la figure I-1. Ce système a été mis à disposition du Centre de Recherche sur les Matériaux Haute Température (CNRS Orléans [1]) par "Saint-Gobain Recherche" (SGR Aubervilliers [2]).



**Figure II-1** : Schéma du creuset en platine et de sa coque en sillimanite

Le creuset de platine est enserré dans sa coque isolante en sillimanite ( $Al_2SiO_5$ ) et est progressivement porté à une température de  $1600^\circ C$ . Les oxydes constitutifs du mélange initial ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3/CeO_2$ ) ont été préalablement dégazés séparément une nuit à  $500^\circ C$  afin d'éliminer l'eau adsorbée pour la pesée. Le mélange obtenu pour chaque composition nominale a ensuite été ajouté par chargement de 20g environ dans le creuset

incandescent. Ces petites quantités de chargement sont nécessaires afin d'améliorer la fusion de la poudre au départ et d'améliorer l'homogénéité du liquide en fusion par la suite. Une fois l'ensemble de la poudre ajoutée dans le creuset ( $m_{\text{totale}} \approx 300\text{g}$ ), une période d'affinage d'une heure a été respectée à  $1605^\circ\text{C}$ . La trempe a ensuite été effectuée par basculement du four et coulée sur une plaque en acier inoxydable délimitée par des lingots également en inox (figure II-2).



*Figure II-2 : Four à effet joule à froid et pendant le basculement lors de la coulée du verre.*

Après la trempe, le verre a été aussitôt transporté dans un four de recuit préalablement chauffé à une température de  $880^\circ\text{C}$  ( $\approx T_g$ ), afin de relâcher les contraintes au sein du matériau. Le verre a été laissé à  $T_g$  pendant 4h puis la température a été lentement ramenée à l'ambiante à une vitesse de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Entre chaque élaboration de verre, un chargement de rinçage (150 g environ) a été effectué avec la composition précédente, ceci afin de limiter les pollutions trop importantes pouvant conduire à des écarts par rapport aux compositions calculées initialement. Pour chaque verre obtenu, des analyses XRD (voir partie II-5-4, ci-après) sont effectuées afin de confirmer la nature vitreuse du produit final.

La mise en forme des blocs de verre a consisté en une taille effectuée à l'aide d'une scie diamantée, suivie d'un polissage sur disque de SiC, puis sur poudre d'alumine jusqu'à une granulométrie de  $0,3\ \mu\text{m}$ .

Cette méthode d'élaboration dans un grand creuset de platine a été privilégiée afin d'obtenir une grande quantité de verre pour chaque coulée. Cela nous a semblé préférable pour se rapprocher le plus possible des conditions thermiques intervenant au cœur des gros blocs de verre. Le but est de simuler au mieux les contraintes internes intervenant dans l'hypothèse du stockage réel qui suppose la vitrification des déchets dans du verre massif de quelques centaines de kilos (voir partie I-1-2). Cela a permis également, après découpage et mise en forme du monolithe initial, de disposer d'un grand nombre d'échantillons provenant d'une même coulée, et ce, pour chaque composition de verre pour les expériences d'irradiation et de lixiviation à venir.

## II-2 Expériences de lixiviation

Deux modes de lixiviation ont été utilisés afin de déterminer d'une part la vitesse de dissolution initiale du verre (lixiviation dynamique en Soxhlet II-2-1) et d'autre part la vitesse de dissolution à l'approche de la saturation (lixiviation statique II-2-2). Ce deuxième type d'expérience a permis en outre de faire varier les conditions de pH de la solution lixiviante.

### II-2-1 Lixiviation en mode dynamique (appareillage Soxhlet)

Le montage qui a été utilisé pour effectuer les expériences de lixiviation dynamique est représenté sur la figure II-3-a. Il s'agit d'un ballon (placé dans un chauffe ballon) surmonté d'une colonne à reflux de type soxhlet en acier inoxydable. Les échantillons sont placés dans une nacelle à débordement (figure II-3-b) également en inox située entre le ballon et la colonne. Ainsi les échantillons sont constamment en contact avec de l'eau distillée à une température de 100°C. La surface totale de verre interagissant avec la solution est comprise selon les expériences entre 800 et 1200 mm<sup>2</sup>.



(a)

(b)

**Figure II-3 :** Colonne Soxhlet (a), ballon et nacelle (b) utilisés pour les expériences de lixiviation dynamique (mesure de  $V_0$ )

Des expériences sans échantillon ont également été effectuées afin de servir de blanc. Les périodes d'altération peuvent aller de quelques jours à plusieurs mois. Des prélèvements de la solution ont été effectués à l'aide d'une seringue par l'intermédiaire de la canne de prélèvement. La solution ainsi prélevée (environ 5 ml) a été filtrée à 0.25  $\mu\text{m}$  puis acidifiée à



pH = 1 pour analyse, en ajoutant la quantité adéquate de HNO<sub>3</sub> Normatom 1N. Des ultrafiltrations ont été effectuées avant acidification sur certaines solutions afin de déterminer l'importance des colloïdes et des particules. La modification du volume total de solution dans le ballon liée aux prélèvements a été pris en compte dans les calculs de concentrations.

A la fin de l'expérience, les monolithes de verre ont été récupérés, rincés à l'eau distillée puis séchés à 105°C dans une étuve afin d'éliminer l'eau résiduelle adsorbée sur la surface du verre. L'ensemble des recommandations dans le cadre des tests de lixiviation en Soxhlet pourra par ailleurs être trouvé dans la norme expérimentale AFNOR XP X 30-403 [3].

Plusieurs inconvénients sont liés à cette méthode lorsque l'on a affaire à un solide qui se dissout peu. Tout d'abord ce système exige de travailler sur un volume de solution relativement important (au moins 200 ml), ce qui donne lieu à de faibles concentrations en solution parfois difficiles à quantifier par des techniques peu sensibles, comme la spectrophotométrie dans le cas du silicium. Ensuite, des produits secondaires sont susceptibles de se former dans le ballon d'inoc et de s'adsorber sur les parois de ce dernier, pouvant ainsi fausser les mesures de teneurs en solution. L'importance de ce dernier cas de figure a été évalué par des acidifications du ballon avant prélèvement. Enfin, le débit dans la nacelle est difficile à faire varier de manière précise et contrôlée et est seulement fixé par le réglage du thermostat du chauffe ballon. Cependant, la lixiviation en Soxhlet présente l'avantage de fournir rapidement et relativement facilement une bonne idée de la vitesse initiale de dissolution d'un matériau dans des conditions fixes, à savoir :  $\approx 100$  °C, débit évalué à 0.2-0.5 ml/min, milieu lixiviant = eau distillée, échantillon monolithique (faible S/V). Le but de ces expériences dans notre cas est de mettre en évidence des différences de  $V_0$  entre les différentes compositions de verres pour des conditions fixes. Un lien entre les rapports élémentaires au sein du verre et les différentes teneurs trouvées en solution par ce mode de lixiviation nous a permis d'obtenir des informations sur le rôle joué par chacun des constituants. Cependant les faibles écarts de  $V_0$  n'ont pas été interprétés en raison de l'imprécision inhérente à la méthode, notamment pour le silicium.

### II-2-2 Lixiviation en mode statique (conteneurs Téflon)

Des lixiviations statiques ont été réalisées au moyen de conteneurs en Téflon représentés sur la figure II-4.



**Figure II-4 :** Conteneurs et panier en en Téflon utilisés pour les lixiviations statiques

Ces expériences ont porté sur des monolithes polis avec un volume de solution correspondant à un rapport S/V de  $0.06 \text{ cm}^{-1}$ , avec S : surface d'échantillon et V : volume de

solution. Le pH de la solution est également fixé au départ par ajout d'acide nitrique ou de soude (pH allant de 1 à 13), puis est laissé libre d'évoluer durant l'altération. Les monolithes sont placés sur un panier en Téflon afin de maximiser la surface de l'échantillon réellement en contact avec la solution. L'étanchéité du conteneur a été améliorée par un ruban en Téflon placé entre le pas de vis et le couvercle. L'ensemble est placé dans une étuve portée à la température de 90°C. Des prélèvements de la solution ainsi que des mesures de pH sont effectués à différentes échéances de temps par ouverture du conteneur après refroidissement progressif à l'air libre. Les volumes prélevés au moyen de micropipettes varient de 50 à 300  $\mu\text{l}$ , et leur influence sur le rapport S/V global (volume total de solution compris entre 20 et 50 ml) a été négligé. Les prélèvements sont ensuite acidifiés ( $\text{HNO}_3$  Normatom), puis dilués pour analyse (par ICP-MS et spectrophotométrie). Une fois l'expérience terminée les monolithes de verre ont été rincés à l'eau distillée puis séchés à 105°C pendant 2 heures afin d'éliminer l'eau résiduelle adsorbée à la surface des échantillons.

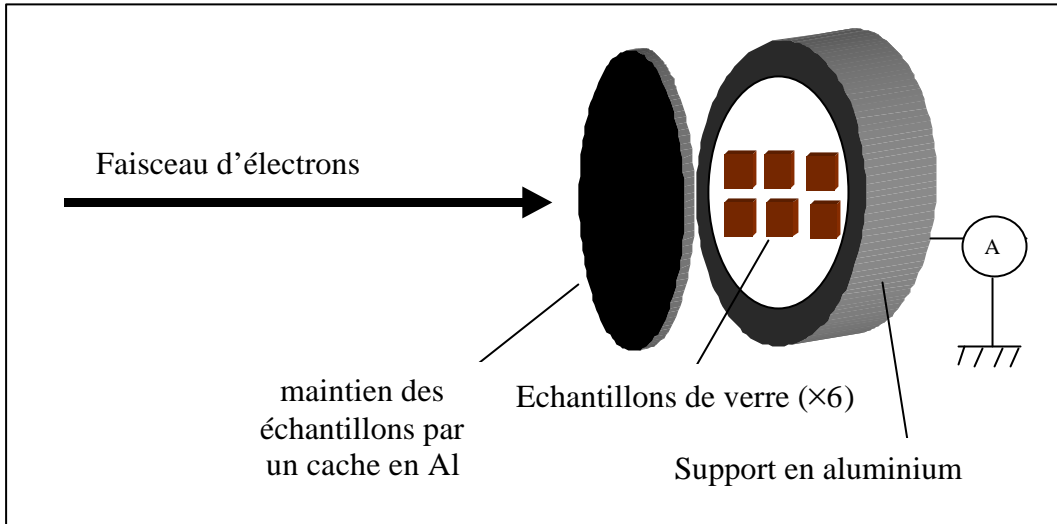
Ces tests d'altération en condition statique sont, sans aucun doute, plus représentatifs des conditions de débits de lixiviation susceptibles d'intervenir en stockage profond, par rapport au mode dynamique en soxhlet. En effet, l'eau naturelle interstitielle contenue dans la roche hôte qu'elle soit argileuse ou granitique diffuse très lentement comme nous l'avons vu dans la partie I-1-4. Cela conduit à une érosion en condition quasi-statique du colis qui favorise l'approche de la saturation de la solution à long terme. Le mode de lixiviation statique en conteneur permet en outre de faire varier les conditions d'altération comme le pH initial de la solution lixivante.

## **II-3 Irradiations externes**

Les irradiations externes ont été effectuées au moyen d'accélérateurs de particules ( $\beta$  et ions  $\text{Bi}^+$ ). L'intensité et la durée d'irradiation ont été imposées afin d'obtenir une dose totale intégrée équivalente à celle subie par le colis nucléaire pendant plusieurs milliers d'années en condition de stockage réel. Les paramètres d'irradiation pour chacune des particules utilisées ainsi que les caractéristiques de la perte d'énergie dans la matière sont détaillées dans les deux parties suivantes.

### **II-3-1 Irradiations aux électrons**

Les électrons sont accélérés à 2.5 MeV au moyen d'un accélérateur de type Van De Graaf (LSI Polytechnique [4]). L'intensité du faisceau millimétrique balayant les échantillons est d'environ 20  $\mu\text{A}$ . Deux doses ont été appliquées:  $2.4 \cdot 10^9$  Gy et  $7.1 \cdot 10^8$  Gy, qui correspondent à une charge totale intégrée de 4.45 C et 1.29 C respectivement (mesure du courant évacué à travers le support). Les échantillons de verre ( $\approx 5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ ) ont été placés sur un support en aluminium afin d'évacuer les charges (figure II-5).

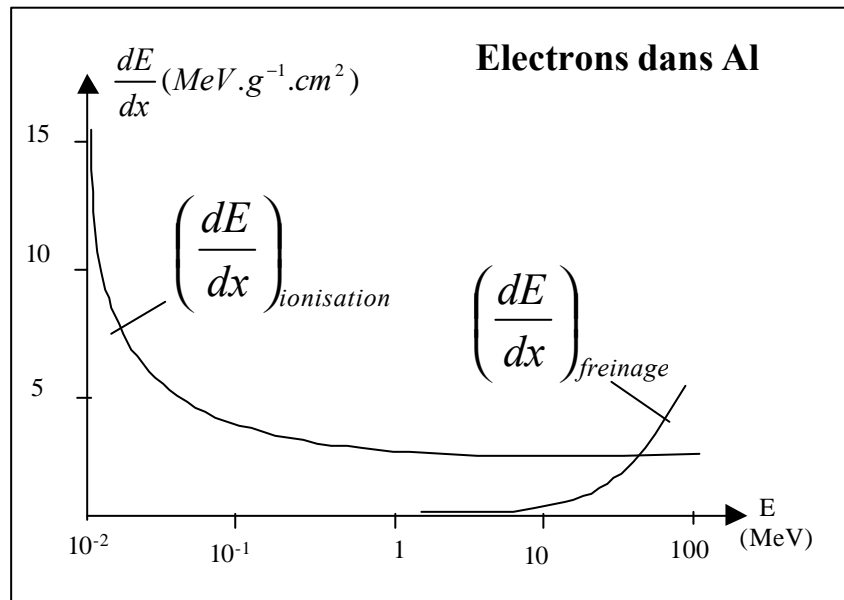


**Figure II-5 :** Montage utilisé pour les irradiations aux électrons

Le parcours des électrons de 2.5 MeV dans le verre est supérieur à l'épaisseur des échantillons ( $e \approx 1\text{mm}$ ), ce qui évite les dépôts de charges et permet une irradiation en volume. Le pouvoir d'arrêt global de l'électron est la somme de trois contributions :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ionisation}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{freinage}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{cerenkov}} \quad (\text{éq. II-1})$$

Le dernier terme est souvent négligeable devant les deux autres, le 1<sup>er</sup> étant prépondérant jusqu'à des énergies élevées comme indiqué sur la figure II-6.



**Figure II-6 :** Pouvoir d'arrêt ( $dE/dx$ ) des électrons dans l'aluminium

L'électron incident, lorsqu'il interagit avec un noyau de la matière cible, subit une déviation par rapport à sa trajectoire initiale qui n'est de ce fait pas rectiligne mais constituée

d'une succession de lignes brisées (aspect brownien) dont la moyenne des longueurs constitue le libre parcours moyen. Le rayonnement de freinage (2<sup>ème</sup> terme dans éq. II-1), provient du passage d'un électron à proximité d'un noyau de la cible. L'électron subit alors une accélération qui conformément à l'électrodynamique classique provoque l'émission d'un rayonnement électromagnétique (Bremsstrahlung). On admet la relation :

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{freinage}}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ionisation}}} \approx \frac{EZ}{800} \quad (\text{éq. II-2})$$

avec : E l'énergie de la particule incidente en MeV, Z le numéro atomique des atomes cibles et dE/dx le pouvoir d'arrêt du matériau cible.

Etant donné les trajectoires individuelles des électrons extrêmement aléatoires, la notion de parcours est beaucoup moins nette qu'avec les ions. L'absorption suit une loi empirique de type exponentielle rappelant la loi de Beer-Lambert pour les intensités :

$$N(r) = N_0 e^{-\mu r} \quad (\text{éq. II-3})$$

où N(r) est le nombre d'électrons transmis après une distance longitudinale r parcourue dans la matière, N<sub>0</sub> le nombre initial d'électrons incidents et μ, le facteur d'absorption (d'atténuation) caractéristique de la cible.

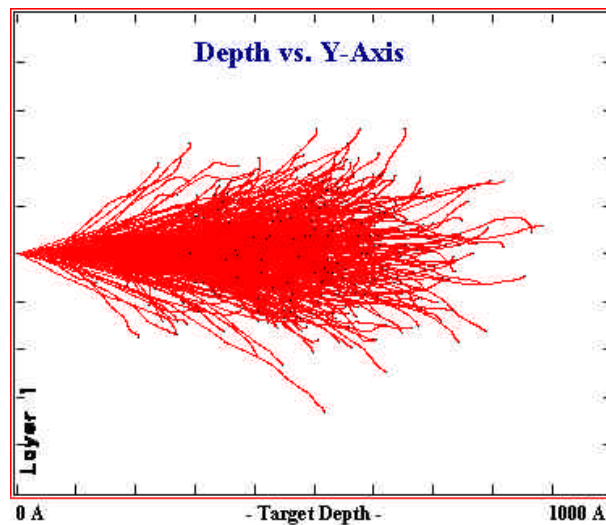
On définit généralement en guise de parcours, la distance pour laquelle un certain pourcentage d'électrons est arrêté dans la matière (90 ou 95 % par exemple). Comme nous l'avons déjà détaillé dans la partie I-2-3, les irradiations aux électrons ont été effectuées afin de simuler les dégâts d'ionisation et d'excitations électroniques dans le verre provenant des rayonnements β, γ ou α. L'énergie des électrons (2.5 MeV) a été choisie pour être représentative des particules β généralement émises par les actinides. Elle présente en outre l'avantage de permettre des irradiations en volume, le « parcours » de ces particules dans la matière étant de plusieurs millimètres. L'un des inconvénients rencontrés lors de ces irradiations est lié à la petite taille du porte échantillon qui est imposée par le montage et qui nécessite de n'irradier que de petits échantillons de verres (≈ 5mm × 5mm × 1mm). Cela entraîne aussi par la suite une réduction du volume de solution lixivante lors des expériences d'altérations statiques, afin de se placer au même rapport S/V que pour de plus gros échantillons (S/V = 0.06 cm<sup>-1</sup> le plus souvent). Cette complication implique également des prélèvements de faibles quantités ≈ 10 à 50 μl pour ne pas trop modifier le volume total de solution. De ce fait, la quantification du silicium notamment est rendue moins précise en raison de la dilution plus importante de ces prélèvements nécessaire à l'analyse. En effet, la spectrophotométrie est une technique moins sensible que l'ICP-MS utilisée pour les autres éléments (erreur sur les teneurs en Si estimée à 15 % au lieu de 10 % pour les dilutions moins importantes). Les interprétations concernant les relâchements en solution du silicium seront donc faites avec prudence pour les échantillons irradiés aux électrons.

L'objectif de ces irradiations externes est de connaître leur influence sur la structure du verre ainsi que sur sa durabilité chimique. Nous chercherons également à évaluer l'importance de la dose sur ces deux aspects et à comparer la tenue à l'irradiation des verres au cérium et au lanthane. Ce dernier point se justifie par le rôle que pourrait jouer les deux

valences stables du cérium ( $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$ ) dans la création de défauts au sein du matériau (un seul D.O. stable pour La : +3).

### II-3-1 Irradiations aux ions lourds ( $Bi^+$ )

Les irradiations aux ions  $Bi^+$  ont été effectuées au moyen d'un implanteur (Institut de Physique Nucléaire de Lyon [5]). Le faisceau d'ions accélérés à 200 keV balaye la surface de l'échantillon ( $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ ) qui a été lui même fixé sur un support conducteur. La dose intégrée par chaque échantillon est évaluée à  $1.7 \cdot 10^{10}$  Gy. Le parcours des ions bismuth de faible énergie dans la matière est de quelques dizaines de nanomètres comme indiqué par la figure II-7 (logiciel de simulation SRIM2000 [6]).



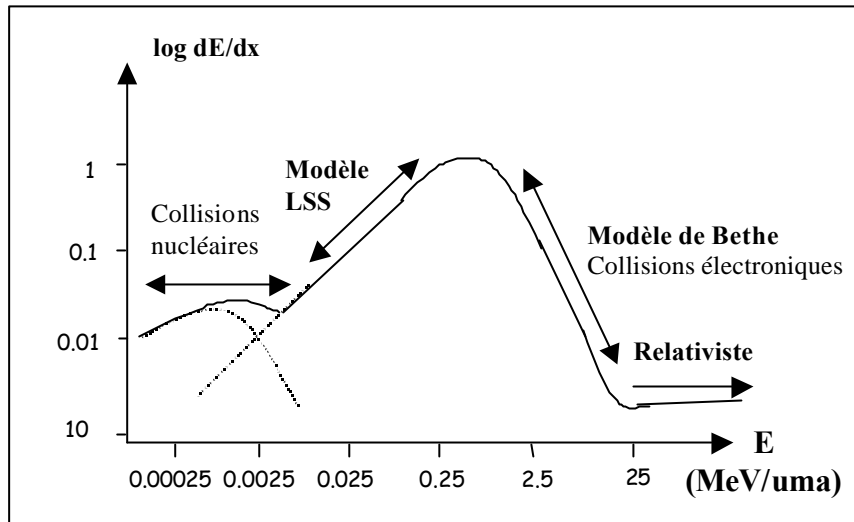
**Figure II-7 :** Simulation SRIM2000 de la pénétration dans le verre  $LaYSiAlO$  des ions  $Bi^+$  de 200 keV

On observe sur cette figure que l'irradiation reste superficielle avec un dépôt d'énergie très important sur les 100 premiers nanomètres. Le parcours moyen des particules dans la matière est de 49 nm. La prédominance d'une perte d'énergie électronique par rapport à une perte d'énergie nucléaire pour un ion dépend de la vitesse de ce dernier :

- Si la vitesse de l'ion incident est supérieure à la vitesse des électrons de son propre cortège électronique ( $V_e$ ), la particule sera dépossédée de son cortège dès les 1<sup>ères</sup> interactions avec la matière. On peut alors considérer schématiquement les collisions de type électronique entre « un noyau nu incident » et les atomes de la cible.

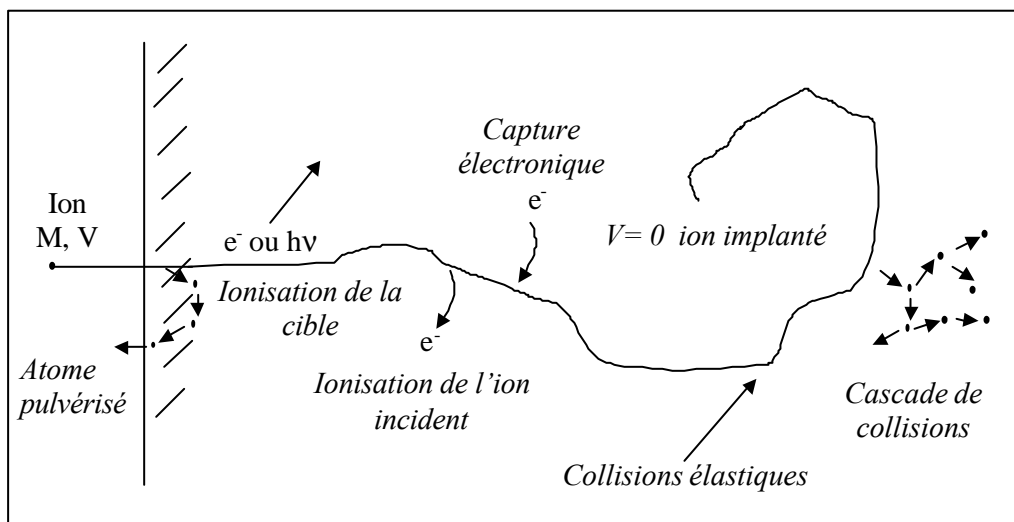
- En revanche, si la vitesse de l'ion incident est inférieure à  $V_e$ , alors ce dernier conserve son cortège électronique (ou le récupère le cas échéant) et l'interaction avec la matière devient nucléaire, du fait notamment du diamètre important de la particule (collisions atome contre atome).

Les régions de pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique sont représentées sur la figure II-8 pour différentes énergies de l'ion incident.



**Figure II-8 :** Dépendance en énergie des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire des ions dans la matière

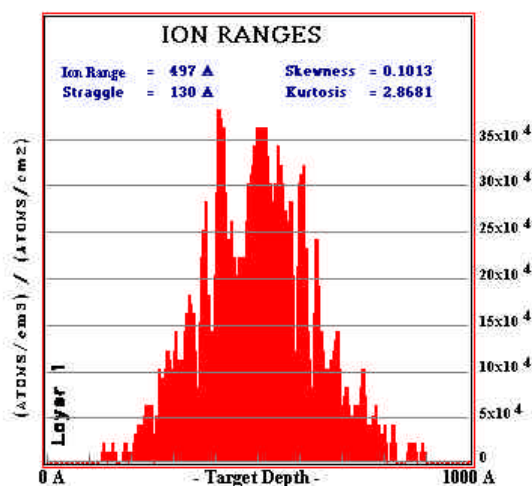
Des ions d'énergie comprise entre 1 et 20 MeV/uma (uma : unité de masse atomique) subissent un pouvoir d'arrêt électronique (partie de la courbe décrite par le modèle de Bethe) alors que pour de faibles énergies ( $< 0.005$  MeV/uma), la perte d'énergie de la particule dans la matière sera due essentiellement à des collisions nucléaires. Dans le cas des ions  $\text{Bi}^+$  de 200 keV (numéro atomique :  $A = 209$ ), l'énergie par unité de masse atomique est d'environ 0.001 MeV/uma, ce qui donne lieu au deuxième cas de figure, à savoir des cascades de collisions nucléaires au sein de la cible solide. La simulation SRIM2000 indique un rapport entre la perte d'énergie par ionisation/excitation et collisions nucléaires :  $(dE/dx)_{\text{élec.}} / (dE/dx)_{\text{nucl.}} = 0.17$ . Pour résumer, considérons un ion de grande vitesse entrant dans la matière, la figure II-9 retrace schématiquement son parcours dans le matériau avec les interactions intervenant aux différentes phases de la pénétration.



**Figure II-9 :** Histoire d'un ion pénétrant dans un solide

Lancé à basse énergie (implantation) dans le solide, l'ion déclenche une cascade de collisions atomiques sur un parcours bref et très perturbé. Ces collisions provoquent à l'abord de la surface un phénomène de pulvérisation sur une épaisseur qui a été évaluée à environ 100

À par le logiciel SRIM2000<sup>TM</sup> dans notre cas. La distribution de parcours également simulée par SRIM2000<sup>TM</sup> pour les ions Bi<sup>+</sup> pénétrant dans le verre LaYSiAlO (composition moyenne, voir tableau I-11) est représentée sur la figure II-10.



*Figure II-10 : Distribution des parcours dans le verre LaYSiAlO (composition moyenne) pour des ions Bi<sup>+</sup> de 200 keV*

Cette distribution est assez voisine d'une gaussienne dont la déviation standard est du même ordre de grandeur que le parcours projeté. Une des conséquences de cette faible profondeur d'implantation est que la zone irradiée est difficile à caractériser en terme de modifications de structure par des techniques de volume comme la RMN, la spectrométrie Raman ou RPE par exemple. Aussi, nous nous intéresserons essentiellement aux modifications de compositions (après irradiation et/ou altération) à l'aide de techniques de caractérisation élémentaire ne concernant que les premiers microns voir nanomètres de la surface (voir partie II-5, ci-après). L'analyse des solutions après lixiviation permet également de déterminer l'influence de ces irradiations sur les relâchements par comparaison entre les pertes de masse normalisées pour les verres irradiés et non irradiés. A noter que l'effet de la dose n'a pas été étudié pour ces irradiations aux ions lourds (une seule dose imposée) contrairement aux irradiations  $\beta$  (deux doses intégrées). Précisons également que les irradiations ont porté sur une composition de verre au lanthane et son analogue au cérium (LaY1/CeY2, voir tableau I-11). Une discussion sera également menée sur la base des résultats obtenus, afin d'évaluer les effets liés à l'anisotropie du faisceau incident en terme de représentativité par rapport à une irradiation interne isotrope et homogène telle qu'elle se produit en condition de confinement réel.

## **II-4 Caractérisation de la solution**

Comme indiqué dans la partie II-2, des mesures de pH ont été effectuées à différentes échéances de temps aussi bien pour les lixiviations statiques que dynamiques, au moyen d'une microélectrode de verre. La précision sur ces mesures a été estimée à  $\pm 0.2$  pour les pH inférieurs à 4 et supérieurs à 8. Pour les pH proches de la neutralité la précision est estimée à  $\pm 0.4$  en raison des fluctuations plus importantes. Trois mesures ont été effectuées sur chaque solution puis la valeur moyenne a été calculée.

Deux techniques ont été utilisées pour quantifier les éléments dissous en solution: l'ICP-MS (Inductive Coupled Plasma - Mass Spectrometry) et la spectrophotométrie UV-

visible (ou colorimétrie). La 1<sup>ère</sup> technique concerne le dosage de Al, Y, La et Ce et la 2<sup>nde</sup> celui du silicium basé sur la réaction avec le bleu de molybdène. La limite de détection de l'ICP-MS a été évaluée à 0,02 ppb massique (0,2 ppm pour la spectrophotométrie) et la précision sur les mesures à 5 % (10 % pour la spectrophotométrie). Des détails concernant ces deux techniques d'analyse sont présentés dans l'annexe II-1 et II-2, à la fin du manuscrit.

Pour chaque série de mesures une gamme de solutions étalons a été préparée. Pour la spectrophotométrie les concentrations en silicium sont : 0 (blanc), 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 ppm. Cette gamme permet de tracer une droite dont l'équation est utilisée pour calculer la concentration des échantillons à partir de leur absorbance (après dilution dans un volume de 5ml). La longueur d'onde qui a été utilisée pour les mesures d'absorbance est 650 nm.

Concernant l'ICP-MS, à un volume donné de solution échantillon (déterminé par pesée à la microbalance, précision  $\pm 0.0001g$ ), on ajoute un standard interne (10 ppb d'In + Be + Re), 100  $\mu$ l d'acide nitrique 16 N, puis on complète à 10 ml avec de l'eau  $\alpha$ Q-Millipore<sup>TM</sup>. L'acidification permet de se placer dans les mêmes conditions de pH pour tous les échantillons avant analyse et de dissoudre les composés insolubles à pH neutre ou basique (colloïdes et/ou particules). En outre, ce pH acide présente l'avantage de réduire les risques d'adsorption des éléments sur la verrerie de la machine. D'autre part, on utilise une solution de référence certifiée (avec toute la gamme de masses : NRC-SLRS-2), de façon à contrôler la justesse des mesures. Lorsque la solution s'est révélée trop concentrée en un des éléments, elle a été rediluée en adoptant la même procédure que précédemment.

Une fois les concentrations élémentaires déterminées, les pertes de masse normalisées ont été calculées selon la formule déjà indiquée dans la partie I-2-2-2 (éq. I-2). Ces valeurs nous ont permis par la suite d'appréhender la cinétique de dissolution (pertes de masse normalisées en fonction du temps) et de déterminer si celle-ci est congruente ou sélective. C'est-à-dire si tous les éléments passent en solution avec la même vitesse ou si des éléments sont retenus en surface du verre. Des corrélations avec l'analyse du solide ont été effectuées afin d'établir un bilan matière et de mieux comprendre les mécanismes de dissolution qui entrent en jeu.

## **II-5 Caractérisation du solide**

Deux aspects ont été menés en parallèle tout au long de ce travail. D'une part l'analyse élémentaire sur le verre sain, altéré ou irradié, d'autre part l'analyse structurale sur le verre sain ou irradié. Dans le 1<sup>er</sup> cas ont été utilisés : la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS), et les techniques par faisceaux d'ions. Dans la 2<sup>nd</sup> les techniques mises en œuvre ont été : la résonance magnétique nucléaire du solide haute résolution (RMN HR), la spectrométrie Raman et la résonance paramagnétique électronique (RPE). La spectroscopie de photo-émission X (XPS ou ESCA) s'est également avérée utile pour déterminer les compositions superficielles et les degrés d'oxydation de certains éléments avant et après altération ou irradiation. Ainsi, cette partie consiste en une description des appareillages mis en œuvre, ainsi que des procédures et démarches suivies pour chacune de ces techniques. Des détails supplémentaires sur le principe de ces dernières pourront être trouvés si nécessaire en annexe ou dans les références bibliographiques indiquées.

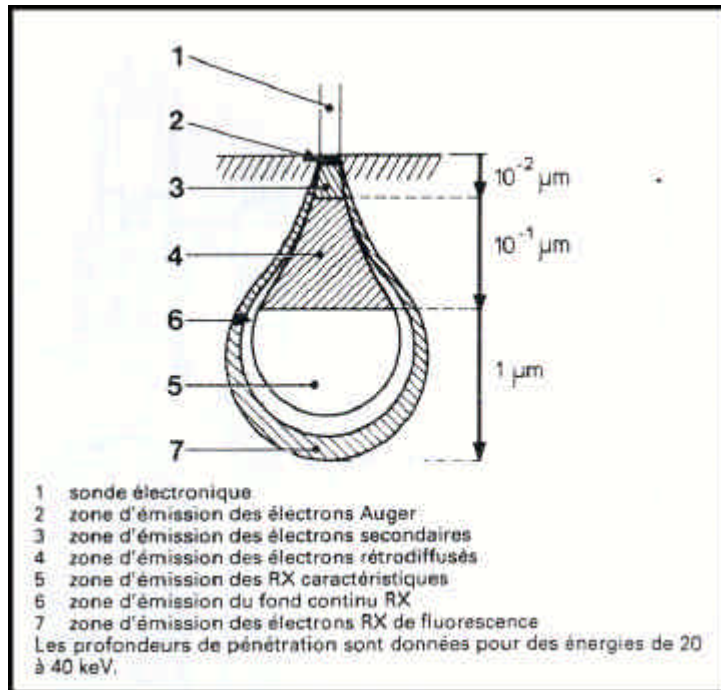
### **II-5-1 Analyses élémentaires**

#### **II-5-1-1 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)**

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour réaliser des images en électrons secondaires et des analyses X grâce au système de détection associé (EDS). Les



logiciels utilisés pour acquérir les spectres ponctuels et les cartographies sont : IdFix<sup>TM</sup> et Maxview<sup>TM</sup> (Fondis electronic [8]). L'énergie du faisceau d'électrons peut varier de 5 à 30 keV, mais le plus souvent nous nous sommes placés à 15 keV. La profondeur d'analyse caractéristique pour ces énergies est le micron, on estime que le volume total concerné par la pénétration du faisceau est de  $1 \mu\text{m}^3$ . Ce volume est généralement représenté par une « poire » située en dessous de l'impact du faisceau qui présente une section submicronique (figure II-11).

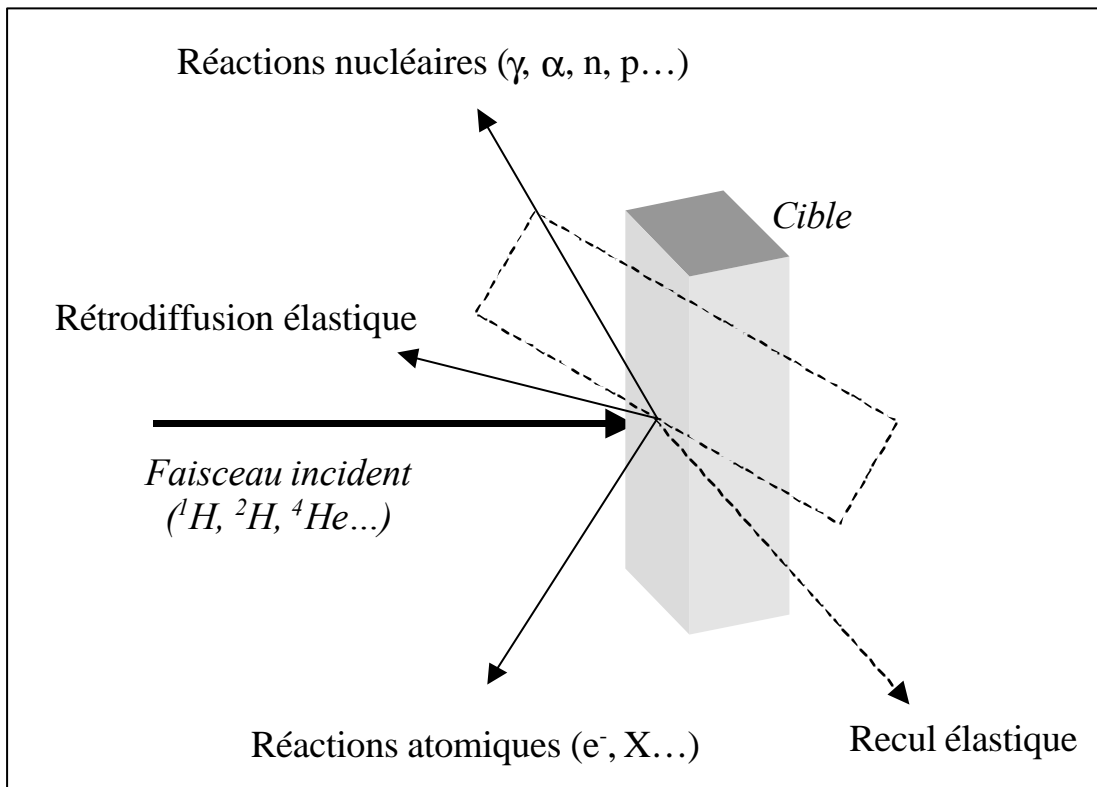


**Figure II-11 :** Volume d'interaction entre le faisceau d'électrons de quelques keV et le solide (figure extraite de [7])

Le balayage d'une zone de l'échantillon par le faisceau d'électrons permet l'obtention de cartographies X de tailles variables (du  $\text{mm}^2$  au  $\mu\text{m}^2$ ). A noter que dans le cas des verres, cette méthode requiert une métallisation des échantillons (à l'or ou au graphite) afin d'avoir une meilleure évacuation des charges. Les électrons secondaires ont été beaucoup utilisés afin d'obtenir des images de la surface des échantillons après altération, ce qui nous a permis d'avoir une 1<sup>ère</sup> idée de la tenue à l'altération des différents verres en fonction des conditions de lixiviation. L'analyse X (détection par dispersion en énergie : EDS), quant à elle, a permis de caractériser les couches d'altération sans trop pénétrer dans le volume. Pour certains échantillons cependant, l'information ne provenant que des 1<sup>ers</sup> nanomètres, des techniques encore plus "superficielles" ont été nécessaires comme l'XPS ou le SIMS (voir ci-après)

#### II-5-1-2 Analyses par faisceaux d'ions

Les ions qui ont été utilisés pour ce type d'analyse sont une fois chargés ( $^4\text{He}^+$ ,  $^1\text{H}^+$ ,  $^2\text{H}^+$ ) et sont accélérés à des énergies pouvant aller de quelques centaines de keV à quelques MeV. Le faisceau interagit avec l'échantillon dans la chambre d'analyse, puis le signal est récolté au moyen de différents détecteurs selon la technique choisie (figure II-12).

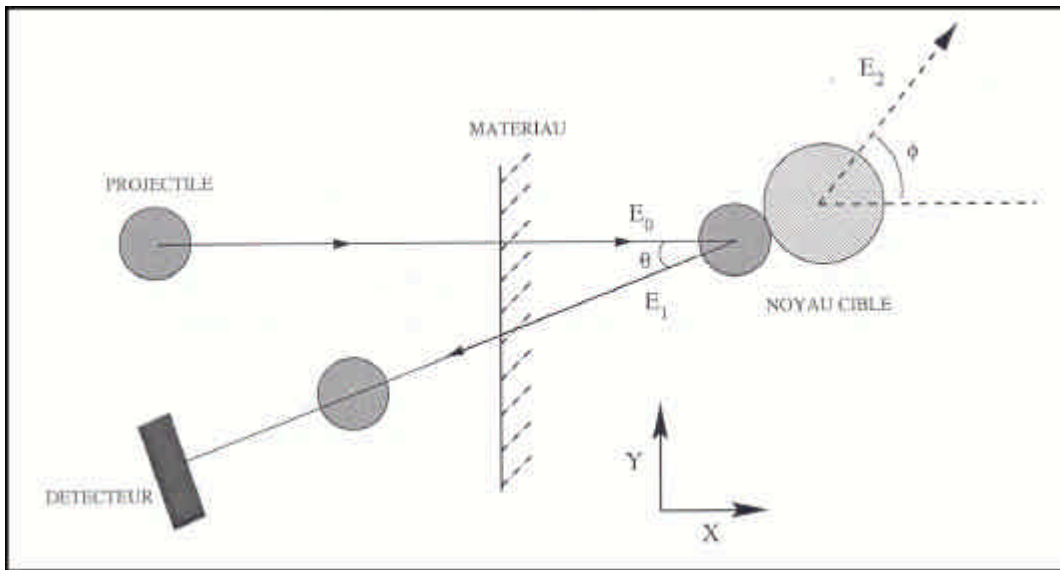


**Figure II-12 :** Principales interactions exploitables à des fins analytiques

Les principales interactions à l'origine des techniques par faisceau d'ions sont : la rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry), l'émission X induite (PIXE : Particle Induced X-ray Emission), les réactions nucléaires (NRA : Nuclear Reaction Analysis) et le recul élastique d'ions légers (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis). Une couche de graphite d'environ 20 nm a été préalablement pulvérisée sur les échantillons avant analyse afin de les rendre conducteurs et de pouvoir mesurer la charge totale nécessaire à la quantification.

➤ RBS :

La diffusion élastique d'un ion incident sur un atome cible en géométrie de rétrodiffusion est une technique multiélémentaire largement utilisée pour mesurer des épaisseurs ou établir des profils de répartition élémentaire en profondeur. Pour cela il faut pouvoir distinguer, pour un atome donné, la nature chimique de ce dernier ainsi que la profondeur à laquelle il se trouve. L'analyse de l'énergie des ions rétrodiffusés sur chaque type d'atome cible nous permet d'obtenir ces informations. L'interaction entre l'ion et la matière peut-être décrite en plusieurs étapes. Tout d'abord, l'ion pénètre dans le matériau et interagit avec le milieu dense, cédant une partie de son énergie par des excitations électroniques. L'importance de cette perte d'énergie dépend du pouvoir d'arrêt électronique qui est caractéristique du matériau  $((dE/dx)_{el.})$ . Puis l'ion incident rencontre un atome à la profondeur  $p$ . S'ensuit un choc élastique où l'ion incident cède une partie de son énergie et est rétrodiffusé vers la surface (perte d'énergie sur le trajet retour). Finalement l'ion est détecté après sa sortie du matériau. Ces étapes sont résumées sur le schéma de la figure II-13.



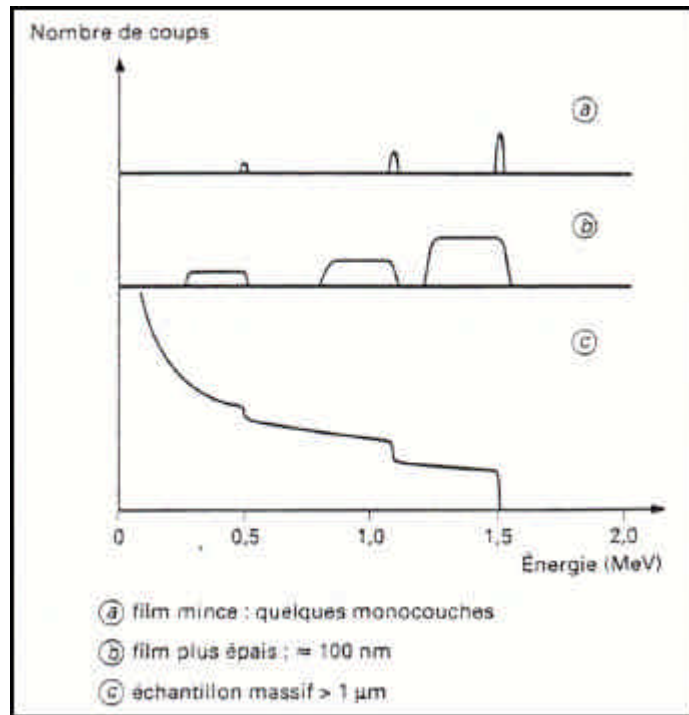
**Figure II-13 :** Représentation des interactions entre l'ion incident et un milieu dense (figure extraite de [9])

La quantité d'énergie cédée par l'ion incident au cours du choc dépend des masses relatives de chacun des noyaux. Cette variation est donnée par le facteur cinématique généralement noté  $K$ . C'est l'évolution de ce facteur avec la masse du noyau cible qui nous donne la résolution en masse. Il est nécessaire d'utiliser des noyaux incidents légers car la rétrodiffusion ne se produit que lorsque la masse du projectile est plus faible que celle de la cible (exemple de cas contraire : ERDA). Le facteur  $K$  permet donc de connaître la masse du noyaux cible et ainsi d'identifier les éléments contenus dans le matériau analysé. Il faut noter que le facteur cinématique augmente avec la masse du noyau cible et l'angle de détection. Ce dernier point explique pourquoi on travaille en rétrodiffusion (angle compris entre 150 et 170°). En revanche les masses légères (inférieures à celle du bore pour des  ${}^4\text{He}^+$  de 1MeV) sont difficiles à observer par cette technique. La connaissance de la section efficace de rétrodiffusion de chaque élément permet de le quantifier dans la cible à partir du spectre expérimental. La section efficace de diffusion élastique est donnée par la formule classique de Rutherford :

$$\frac{dS(E, \mathbf{q})}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \mathbf{q}} \frac{\left( \sqrt{1 - (\mathbf{b} \sin \mathbf{q})^2} + \cos \mathbf{q} \right)^2}{\sqrt{1 - (\mathbf{b} \sin \mathbf{q})^2}} \quad (\text{éq. II-4})$$

Avec  $\mathbf{b} = \frac{M_1}{M_2}$

En 1<sup>ère</sup> approximation, la section efficace est proportionnelle au carré du numéro atomique. Donc, la sensibilité augmente avec la masse de noyau cible. Elle est aussi inversement proportionnelle au carré de l'énergie, ce qui a pour effet de diminuer l'intensité du spectre d'un élément lorsque l'énergie augmente. La figure II-14 représente schématiquement l'allure d'un spectre RBS en fonction de l'épaisseur de l'échantillon analysé.

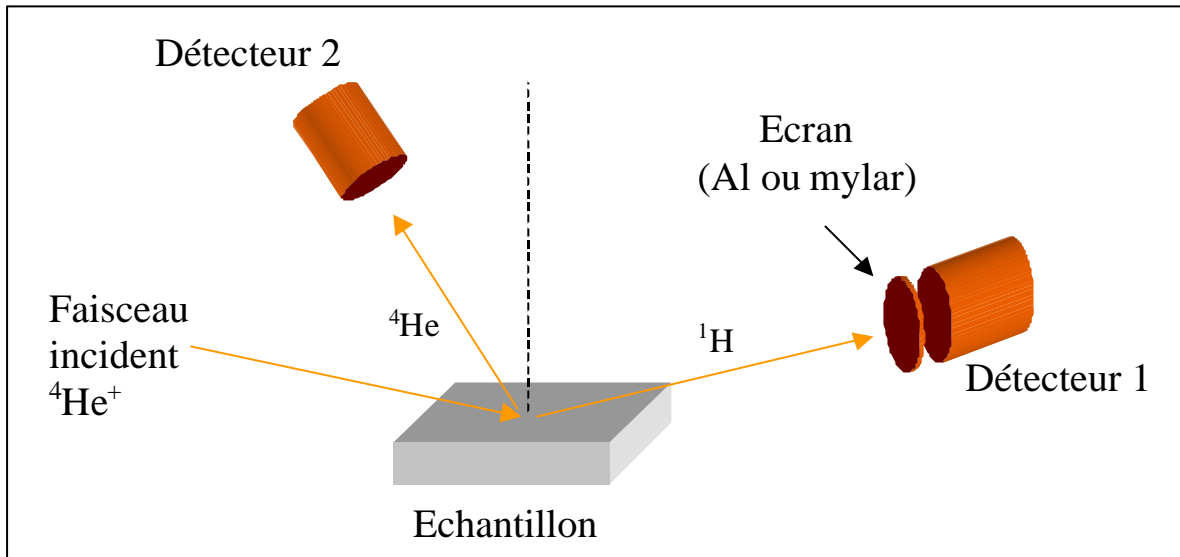


**Figure II-14** : Représentation schématique d'un spectre RBS pour des  $\alpha$  de 3 MeV (figure extraite de [10])

Pour les analyses RBS, nous avons utilisé des particules  ${}^4\text{He}^+$  d'énergie allant de quelques centaines de keV à quelques MeV selon les cas, produites par l'accélérateur Van de Graaf du Laboratoire Pierre Süe (microfaisceau) ou du laboratoire INSTN du CEA Saclay (macrofaisceau). Dans le 1<sup>er</sup> cas, le détecteur utilisé est une diode de silicium à barrière de surface, de forme annulaire, de 1500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ( $\theta = 175^\circ$ ) et située à une distance de 37.5 mm de l'échantillon. Un diaphragme deux lumières est disposé devant ce dernier et l'angle solide obtenu est  $\Omega = 110 \text{ msr}$ . Dans le 2<sup>ème</sup> cas, le détecteur est situé à un angle de  $150^\circ$  par rapport à la direction incidente et à une distance de l'échantillon de 143 mm. La surface du détecteur est de 50  $\text{mm}^2$  et son épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  ( $\Omega = 2.44 \text{ msr}$ ). Le logiciel "Pyrole" [11] a été souvent utilisé dans cette étude pour calculer le K théorique de chaque élément et également pour connaître les pouvoirs d'arrêts et profondeurs de pénétration des ions légers dans la matière. Le dépouillement et la simulation des spectres RBS sont effectués avec le logiciel SIMNRA [12].

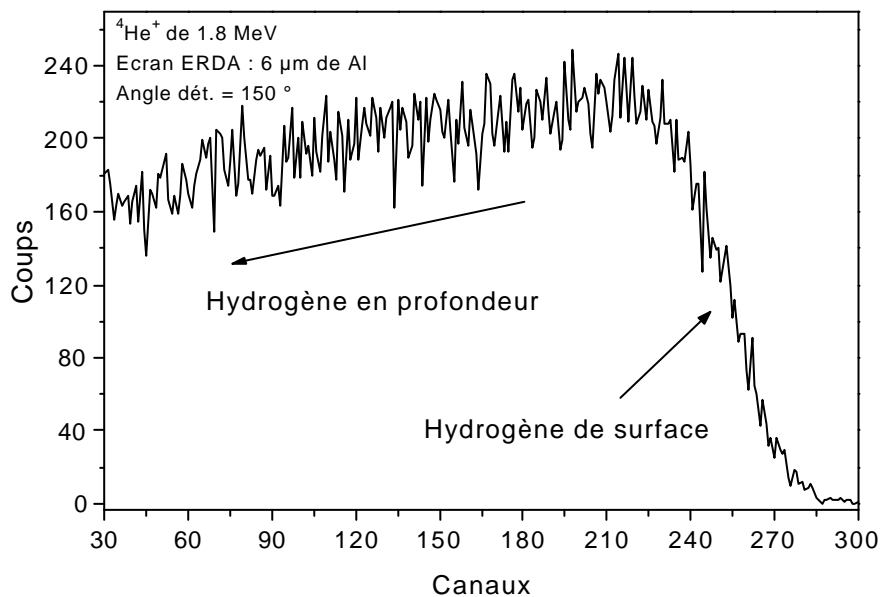
➤ ERDA :

Le principe de cette technique repose sur la détection de l'hydrogène de recul diffusé lorsque la cible est bombardée par des  ${}^4\text{He}^+$ . Cela nécessite une géométrie d'analyse particulière qui est représentée dans la figure II-15.



**Figure II-15 :** Géométrie utilisée pour l'analyse des reculs élastiques d'ions légers (ERDA)

Le détecteur 1 permet de récolter des protons éjectés de la surface du matériau et de mesurer leur énergie, le détecteur 2 analyse simultanément les  $^4\text{He}^+$  rétrodiffusés (RBS) à un angle d'environ  $150^\circ$ . Un écran est généralement disposé devant le détecteur 1 afin de bloquer les particules  $^4\text{He}^+$  diffusées, dont le parcours dans la matière est moins important que celui des protons (écran de mylar ou d'aluminium par exemple, de quelques microns). Le détecteur utilisé pour l'analyse ERDA est une diode silicium dont la surface de détection est de  $50 \text{ mm}^2$ , et l'épaisseur de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . Le logiciel utilisé pour dépouiller les spectres ERDA, et pour extraire le profil de concentration en hydrogène, se nomme GABY [13]. Afin de se calibrer, un spectre est réalisé sur un mica de formule  $(6\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O})$ , dont la teneur en hydrogène est connue et homogène en profondeur. Ce dernier est représenté sur la figure II-16 pour des  $^4\text{He}^+$  de  $1.8 \text{ MeV}$  et avec un angle d'incidence de  $15^\circ$  (angle de détection  $150^\circ$ ).

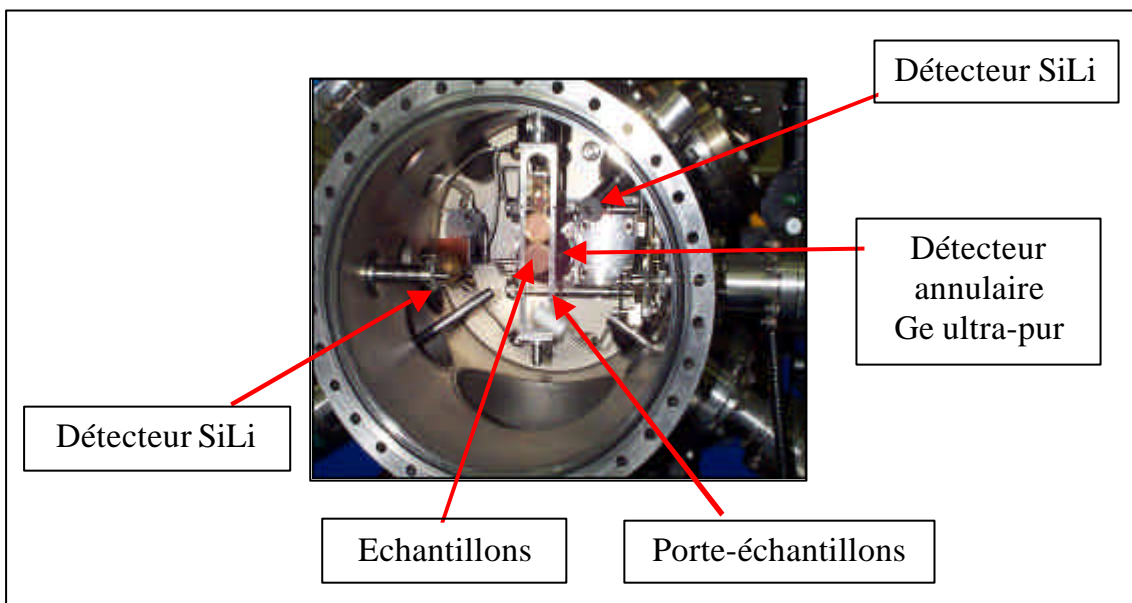


**Figure II-16 :** Spectre ERDA pour un Mica de formule chimique :  $6\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$

L'ERDA est l'une des techniques permettant de doser l'hydrogène en surface d'un matériau de manière efficace et d'obtenir des profils d'incorporation après altération des verres dans H<sub>2</sub>O. Cet élément est très léger et n'est donc pas accessible par RBS ou par émission X (MEB-EDXS ou PIXE, voir ci-après).

➤ Intérêts des techniques par faisceaux d'ions

Lors de l'entrée d'un faisceau de particules dans la cible, différentes interactions peuvent se produire simultanément. Grâce à la présence de plusieurs détecteurs disposés dans la chambre d'analyse (figure II-17), on peut acquérir en même temps que le spectre RBS, un spectre PIXE par exemple (particle induced X-ray emission).



**Figure II-17 :** Photo de la chambre d'analyse de la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe (CEA Saclay)

Ces données complémentaires obtenues pour un même point d'analyse sur l'échantillon nous ont parfois aidé dans l'interprétation des spectres RBS (figure II- 18). Précisons également que la focalisation du faisceau de particules permet l'obtention de microfaisceaux (taille du microfaisceau à la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe  $\approx 1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ) rendant possible la caractérisation d'une région très réduite ou encore le balayage de la surface de l'échantillon donnant lieu à des cartographies élémentaires. Le logiciel utilisé lors de l'acquisition des différents spectres (ponctuels ou cartographies) est MPAWIN<sup>TM</sup> [14], les cartographies sont dépouillées plus avant à l'aide du logiciel RISMIN<sup>TM</sup> [15]. L'ensemble de la ligne de la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe [16] est représenté en annexe II-3. Le tableau II-1 résume les caractéristiques des techniques RBS, ERDA et MEB-EDS, afin de bien identifier leurs spécificités réciproques.

Technique	Rayonnement incident	Rayonnement mesuré	Éléments mesurés	Epaisseur concernée	Résolution latérale	Limite de détection (at/at)	Résolution profondeur (nm)
MEB	e- 5 à 30 keV	RX	Z ≥ 8 (EDS)	≈ 1 μm	≈ 1 μm	10 <sup>-5</sup> à 10 <sup>-3</sup>	/
RBS	Particules chargées	Particules rétrodiffusées	Z ≥ 8	1 à 10 μm	0.3 μm	10 <sup>-5</sup> à 10 <sup>-4</sup>	20 à 30
ERDA	Particules chargées	Particules de recul	Z = 1	< 1 μm	1-3 μm (géométrie inclinée)	10 <sup>-5</sup> à 10 <sup>-4</sup>	30 à 40

**Tableau II-1 : Résumé des caractéristiques des techniques de caractérisation élémentaire du solide utilisées dans ce travail [11]**

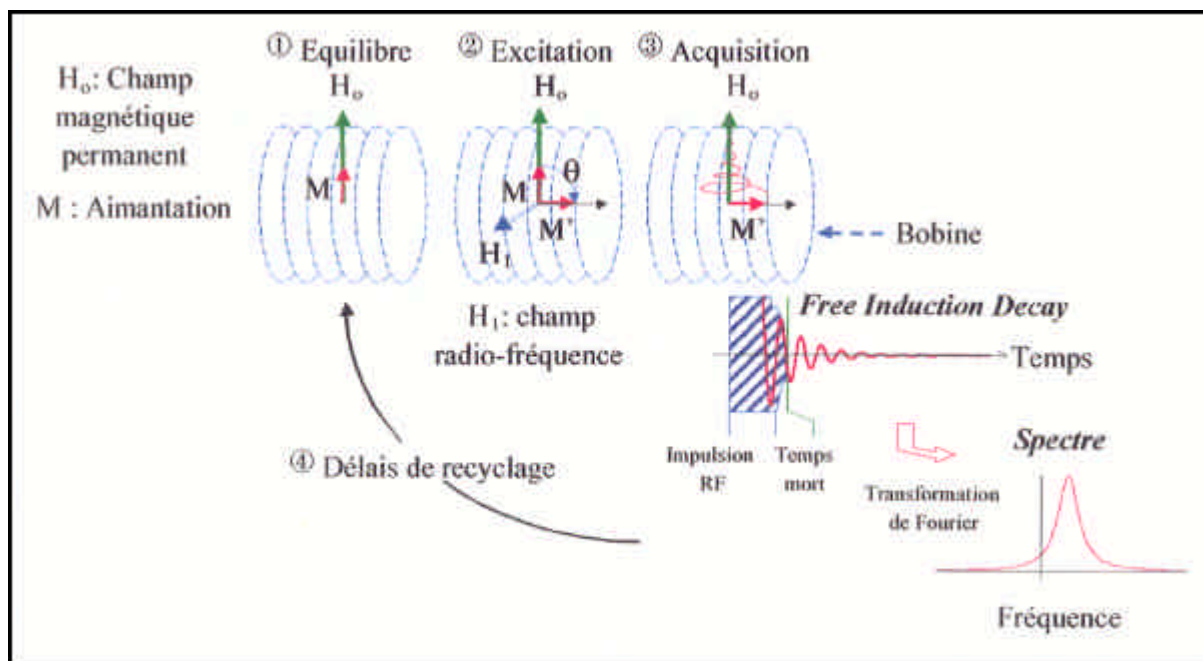
## II-5-2 Analyses structurales

Les analyses structurales (RMN, Raman et RPE), comme nous l'avons déjà précisé au début de cette partie, n'ont concerné quasiment que les verres sains et les verres irradiés aux électrons. Il s'agit de techniques de volume qui s'appliquent assez mal aux phénomènes de surface mis en jeu lors de la plupart des altérations menées sur les verres, ou lors des irradiations aux ions lourds. Néanmoins, ces analyses nous ont permis d'acquérir un certain nombre d'informations pour la compréhension du comportement général de cette famille de verres.

### II-5-2-1 Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide haute résolution

Les expériences de RMN ont été effectuées au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (CRMHT Orléans, CNRS [1]), les dépouillements au moyen du logiciel « Dmfit » développé par D. Massiot [17]. Lors d'expériences RMN, on fait interagir les spins nucléaires d'un élément donné présent dans la matière avec un champ magnétique fixe et un champ radiofréquence tournant [18-21]. La résultante des moments magnétiques nucléaires en présence d'un champ fixe (noté  $B_0$ ) selon l'axe Oz est une aimantation parallèle à  $B_0$ , car à l'équilibre thermique, l'occupation des niveaux de spin respecte la loi statistique de Boltzmann [21]. Il se crée, sous cette interaction avec  $B_0$ ,  $2I+1$  sous niveaux d'énergie (particules de spin I) séparés de  $E = g\hbar B_0$ , du fait de la levée de dégénérescence.

Dans le cas d'un spin  $1/2$ , on excite les noyaux par un champ radiofréquence (dans notre cas par une impulsion électromagnétique à la fréquence de Larmor  $\omega = g\hbar B_0$ ), l'aimantation globale est alors écartée de sa position initiale (basculement de l'aimantation), puis le signal de précession libre est enregistré en quadrature ( $M_x$  et  $M_y$ ). La transformée de Fourier de ce signal de précession libre donne le signal caractéristique de l'élément étudié et de son environnement dans la matière. La figure II-18 représente les différentes étapes d'une expérience RMN :

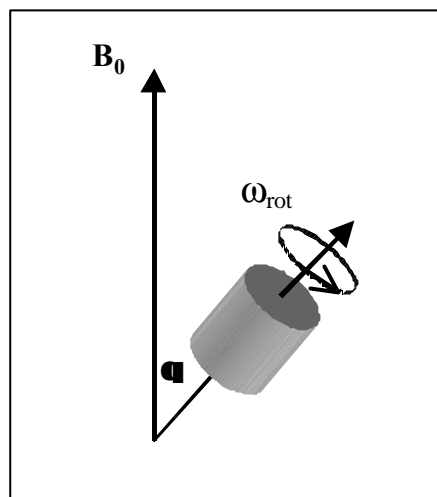


**Figure II-18** : Description schématique d'une expérience RMN à impulsion [22]

Dans une expérience réelle, la séquence d'impulsions est répétée un grand nombre de fois pour améliorer le rapport signal/bruit. Cela se traduit par une somme de FID (free induction decay). Chaque noyau dans un environnement donné possède un déplacement chimique isotrope :  $\delta(\text{iso})$  exprimé en ppm. L'écrantage plus ou moins important constitué par les électrons du cortège électronique entourant les noyaux résulte en un  $\delta(\text{iso})$  plus ou moins important par rapport à un composé de référence. A ce déplacement chimique isotrope viennent s'ajouter les anisotropies d'interactions qui influent sur le nuage électronique. Ces anisotropies sont liées notamment aux différentes orientations des cristallites lorsqu'on travaille sur un échantillon sous forme de poudre. Dans le cas des verres vient s'ajouter l'anisotropie due à la nature désordonnée du matériau. La distribution des sites occupés par les atomes, des longueurs de liaisons et des angles entraîne un élargissement des raies par rapport aux composés cristallisés. La rotation de l'échantillon sur lui-même à un angle donné (angle magique :  $\theta = 54,7^\circ$ ) par rapport à la direction du champ principal, permet de moyenner une partie des anisotropies dans le cas des cristallites (Rotation à l'angle magique : MAS en anglais), on obtient alors une raie fine centrée sur le déplacement chimique isotrope  $\delta(\text{iso})$  dans le cas des noyaux de spin  $1/2$ . Pour les noyaux de spin  $> 1/2$  ( $^{27}\text{Al}$  par exemple), à ces anisotropies vient s'ajouter l'anisotropie due au couplage quadropolaire. De plus amples détails sur ces couplages et sur le principe de la technique RMN-MAS (et MQ-MAS : multi quanta-magic angle spinning), sont apportés dans l'annexe I-4.

Les échantillons se présentent sous forme de poudre que l'on place dans un rotor (200 mg environ), placé lui-même dans une sonde MAS (figure II-19).





**Figure II-19 :** Représentation de la rotation du rotor à l'angle magique autour de l'axe du champ magnétique  $B_0$  à la vitesse  $\omega_{rot}$

Les spectres MAS  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  ont été enregistrés avec un spectromètre haute résolution DSX300 (7.1T) Bruker. Les fréquences de résonance de Si et Al sont respectivement 79.46 MHz et 104.23 MHz. Les spectres  $^{27}\text{Al}$  ont été obtenus en tournant à l'angle magique à une vitesse de 14 à 15 kHz. Le temps d'excitation utilisé est de 0.5  $\mu\text{s}$  et le temps d'attente de 1s. Pour le silicium, l'échantillon tourne à une vitesse de 10 kHz, le temps d'excitation est de 2  $\mu\text{s}$  et le temps d'attente de 30s. Le nombre de « scans » (acquisition sur toute la gamme de déplacement chimique du silicium) accumulés varie de 1k à 16k ( $k = 1024$  scans). Les produits de référence sont  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  pour Al et le tétraméthylsilane (TMS) pour Si. La précision obtenue sur les déplacements chimiques est de  $\pm 1$  ppm.

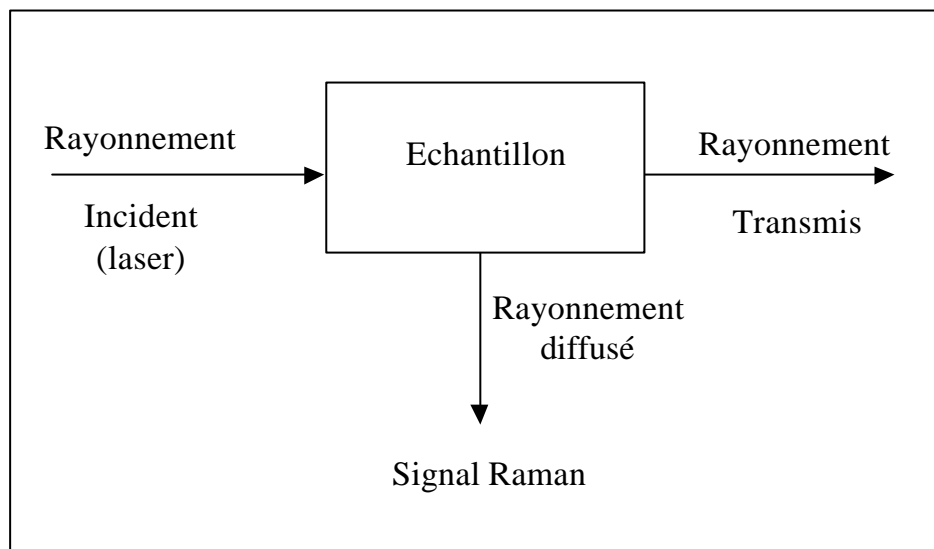
Les expériences RMN ont porté essentiellement sur les noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  au travers d'expériences en rotation à l'angle magique (voir annexe I-4). Les spectres obtenus sont peu résolus en raison de la nature vitreuse des échantillons, ce qui rend parfois leur interprétation délicate. En particulier, pour les verres au cérium, il n'a souvent pas été possible d'exploiter les spectres en raison du paramagnétisme électronique des ions  $\text{Ce}^{3+}$  qui perturbe beaucoup le signal provenant des noyaux voisins (élargissement des raies). Des informations sur le verre au cérium ont cependant pu être obtenues au moyen d'autres techniques structurales comme la spectrométrie Raman.

Dans le cas du noyau de silicium, la faible abondance naturelle ( $\approx 4.7\%$ ) de l'isotope  $^{29}\text{Si}$  (qui est le seul actif en RMN) et son rapport gyromagnétique ( $\gamma = 0.9617 \cdot 10^{-7} \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) rendent ce noyau difficile à observer, avec des temps d'acquisition souvent longs. Ainsi, la durée des expériences sur ce noyau a parfois été de plusieurs jours (temps de recyclage = 1s). Et nous n'avons pas toujours pu obtenir de signal exploitable pour les échantillons en trop faible quantité, comme dans le cas des verres irradiés aux électrons par exemple, en raison d'un rapport signal/bruit trop faible. La forme des contributions  $Q_n$  du  $^{29}\text{Si}$  n'est pas influencée par des interactions quadrupolaires (spin  $1/2$ ), et correspond à une gaussolorentzienne qui est le modèle utilisé pour déconvoluer les spectres. Pour le noyau  $^{27}\text{Al}$  dont l'abondance est de 100 %, en revanche, le temps de recyclage utilisé est plus faible ( $\approx 500\mu\text{s}$ ) et l'acquisition d'un grand nombre de scans est plus court (quelques heures). La transition centrale de  $^{27}\text{Al}$  se compose d'un flanc traînant du côté des hauts champs (bas ppm) et abrupt du côté des bas champs (haut ppm). Les transitions externes qui s'étalent sur une large gamme de fréquence donnent lieu, en rotation à l'angle magique, à des bandes de rotation espacées de la vitesse de rotation  $\nu_r$ . Les bandes de rotation situées dans la zone de déplacement chimique

de la transition centrale ont été prises en compte pour le fit des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  comme nous le verrons.

### II-5-2-2 Spectrométrie Raman

Pour observer l'effet Raman, on éclaire un milieu matériel avec une lumière monochromatique, c'est-à-dire une radiation électromagnétique dont la fréquence est connue avec précision. Cette radiation est appelée radiation excitatrice et provient, dans la grande majorité des cas, d'une source laser. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchiée ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace (figure II-20).



**Figure II-20 :** Schéma simplifié du rayonnement incident (laser), transmis et diffusé (signal Raman) par la matière

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence  $\nu_0$  que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh. Pour moins d'un millième des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman. Soit  $\nu_d$  la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

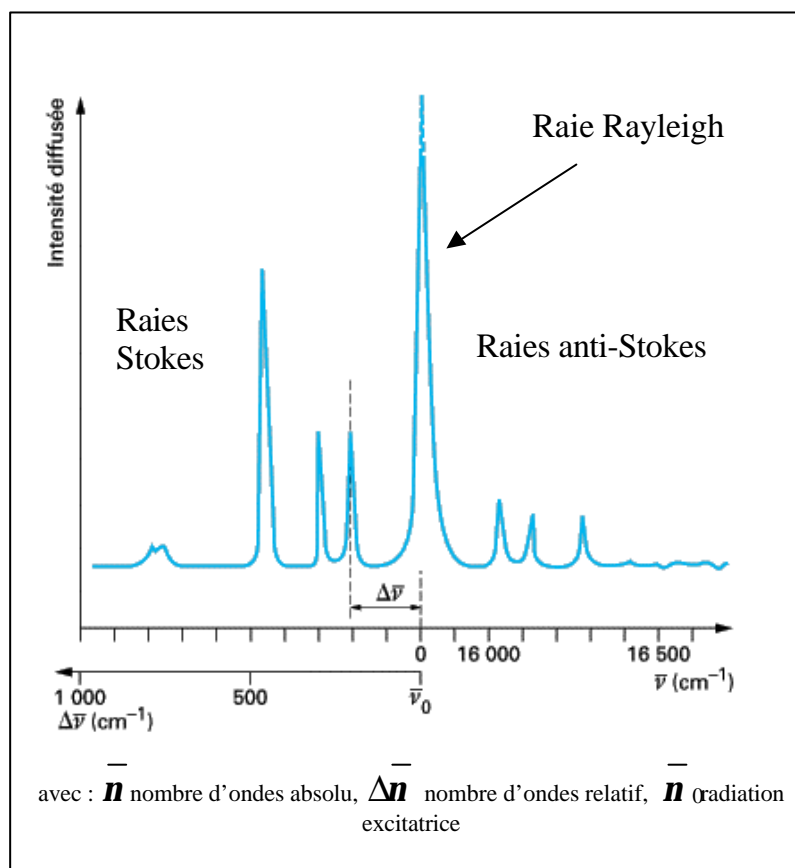
$$\begin{aligned} \nu_d < \nu_0 ; \nu_d = \nu_0 - \nu_v \quad (\text{éq. II-5}) & : \text{c'est la diffusion Raman Stokes} \\ \nu_d > \nu_0 ; \nu_d = \nu_0 + \nu_v \quad (\text{éq. II-6}) & : \text{c'est la diffusion Raman anti-Stokes} \end{aligned}$$

Dans les deux cas, les écarts de fréquence  $\nu_v$  sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, du groupement considéré. Il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence du rayonnement, mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'ondes :

$$\bar{n} = \frac{n}{c} = \frac{1}{l} \quad (\text{éq. II-7})$$

Avec  $c$ , la vitesse de la lumière ( $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\lambda$ , la longueur d'onde du rayonnement.

Dans la quasi-totalité des tables et des livres ou publications traitant de spectroscopie de vibration, l'unité de nombre d'ondes est le  $\text{cm}^{-1}$  (parfois dénommé Kayser). De plus, plutôt que de repérer les raies Raman par leur nombre d'ondes absolu, on préfère mettre en évidence la grandeur égale à l'écart de nombres d'ondes (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre la raie Raman et la raie Rayleigh, et appelée nombre d'ondes relatif, que l'on fait apparaître sur les spectres pour les raies Stokes (figure II-21). Des normes de présentation des spectres Raman ont été proposées par l'Union internationale de chimie pure et appliquée [23].



**Figure II-21 :** Spectre Raman en nombre d'ondes relatif, raies Rayleigh, Stokes et anti-Stokes (figure extraite de [24])

L'appareillage utilisé pour les mesures est un spectromètre Raman Dylor XY équipé d'un réseau 1800 g/mm et d'un détecteur CCD ORTEC refroidi à l'azote (Laboratoire des Sciences de la Terre, ENS Lyon, France [25]). La raie à  $19435 \text{ cm}^{-1}$  d'un laser à argon a été utilisée comme rayonnement incident, avec une puissance de 400 mW (40 mW sur l'échantillon) pour limiter les effets thermiques.

Nous nous sommes intéressés aux nombres d'ondes allant de  $100 \text{ cm}^{-1}$  à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (région stokes). Dans cette région sortent notamment les raies correspondant aux vibrations des liaisons : Si-O-Si, Si-O<sup>-</sup> et Ln-O (avec Ln = La, Ce ou Y). Le pic correspondant à l'oxygène moléculaire a également été observé comme nous le verrons. Une comparaison entre les spectres obtenus pour chaque composition de verre a été effectuée avec aussi pour objectif de déterminer l'influence des irradiations aux électrons sur la réticulation du réseau vitreux. Il faut noter que dans le cas des verres aluminosilicates les vibrations de « stretching » des liaisons Al<sub>IV</sub>-O-Al<sub>IV</sub> et Al<sub>IV</sub>-O-Si présentent des vibrations de fréquence légèrement inférieures aux liaisons Si-O-Si. Néanmoins, lorsque la résolution du spectre est

insuffisante, il peut être difficile de différencier les contributions des groupements contenant  $Al_{IV}$  de celles provenant de groupements totalement silicatés.

### II-5-2-3 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les expériences de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre ESP300E Bruker (Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de Paris, Université Paris VII, France [26]). La température d'analyse est de 100 K avec une modulation du champ de 100 kHz (puissance des microondes 1mW). Cette technique consiste à exciter les niveaux de spins des électrons situés dans le cortège d'un élément donné. La condition pour réaliser ces expériences est que l'élément en question possède un spin électronique non nul. Il faut savoir qu'à un électron libre correspond un moment magnétique noté :

$$\vec{m}_B = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (\text{éq. II-8})$$

Avec  $\vec{S}$  moment magnétique intrinsèque de spin  
 $g_e$  facteur spectroscopique égal à 2.0023  
 $\mu_B$  magnéton de Bohr ( $9.274 \times 10^{-24}$  A.m<sup>2</sup>)

Dans un système à n électrons non appariés, le spin électronique total  $\vec{S}$  prend 2S+1 orientations lorsqu'il est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Ces orientations correspondent aux nombres quantiques magnétiques  $m_S = S, S-1, \dots, +1-S, -S = n/2$ , auxquels sont associés les niveaux d'énergie :  $E(m_S) = g_e \mu_B m_S B_0$ .

Les spins effectuent un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_0$  (précession de Larmor) à la vitesse angulaire :

$$\omega_0 = \gamma_e B_0. \quad (\text{éq. II-9})$$

avec,  $g_e = \frac{-g_e \mu_B}{\hbar}$  et  $\hbar$  la constante de Planck divisée par  $2\pi$

Pour un électron libre  $\gamma_e = -1.76084 \times 10^{11}$  rad.T<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

La transition entre les niveaux d'énergie est induite par la composante  $\vec{B}_1$  d'un rayonnement électromagnétique de pulsation  $\omega_0$ , perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  et tournant dans le même sens que les spins. La transition entre deux niveaux d'énergie est donc induite par le photon d'énergie :

$$h\nu_0 = g_e \mu_B B_0 = \gamma_e \hbar B_0 \quad (\text{éq. II-10})$$

La fréquence  $\nu_0$  du spectromètre utilisé ici pour les expériences menées sur les verres, est de 9.420 GHz. Ainsi chaque transition de spin possédant un  $g$  propre donnera lieu à un signal correspondant à une valeur de champ  $B_0$  caractéristique (pour une fréquence de résonance  $\nu_0$  donnée). Il faut noter que cette technique n'est pas seulement sensible aux électrons du cortège électronique mais également aux centres paramagnétiques. Ainsi, nous l'avons utilisée pour caractériser d'une manière générale les défauts paramagnétiques créés sous irradiation  $\beta$  dans la structure vitreuse. Les pics sont repérés sur les spectres, comme

nous le verrons, par leur position (valeur champ  $B_0$ ) et par la valeur  $g$  caractéristique qui leur est associée (éq. II-10).

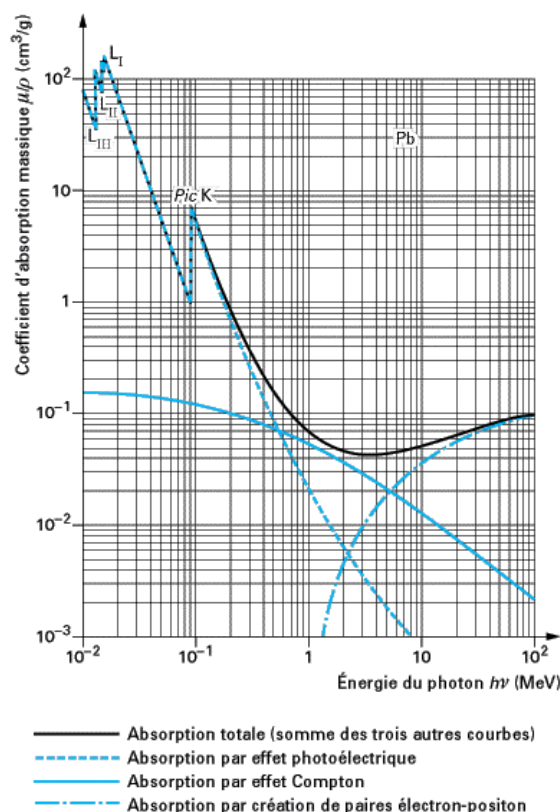
### II-5-3 Spectrométrie de photoélectron X (XPS ou ESCA)

Les expériences d’XPS ont été réalisées au Service de Physique et de Chimie des Surfaces et Interfaces (DSM/DRECAM/SPCSI, CEA Saclay [27]). Cette technique est détaillée un peu plus longuement que les autres ici, car elle a permis d’obtenir des résultats intéressants notamment sur le comportement à l’altération des verres au cérium. Le principe à la base de la spectroscopie de photoélectrons X est, comme son nom l’indique, l’effet photoélectrique. Si la majorité des photons X traversant un échantillon n’interagissent pas avec les atomes le constituant, une partie de ces photons est cependant absorbée selon la loi de Beer :

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (\text{éq. II-11})$$

Avec  $I_0$  et  $I_x$  les intensités incidentes et transmises,  $x$  l’épaisseur traversée,  $\mu$  le coefficient d’absorption linéaire.

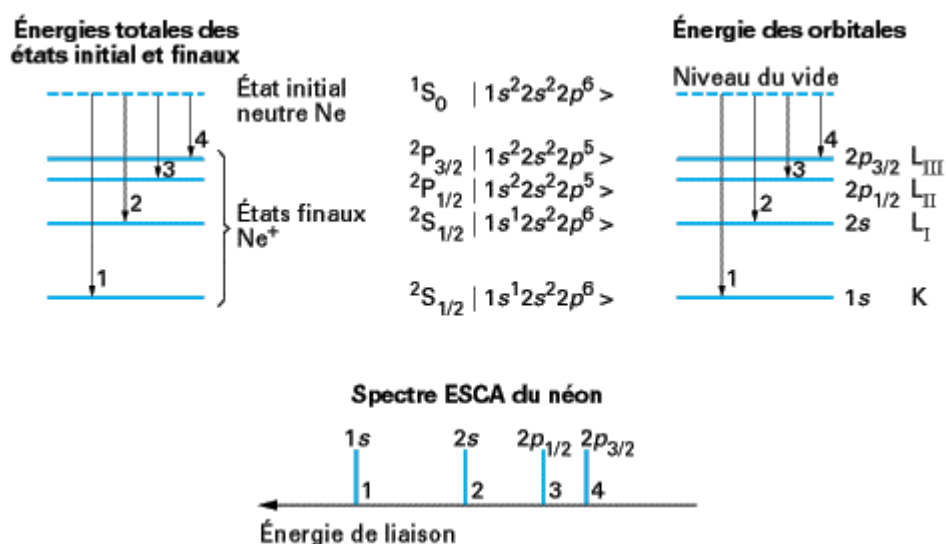
Trois types d’interactions interviennent dans l’absorption des photons X dans la matière : l’effet photoélectrique, l’effet Compton et l’annihilation par création de paires électron-positon. La courbe de la figure II-22 représente la courbe d’absorption de photons X dans le plomb.



**Figure II-22 :** Interaction photons-matière : courbe d’absorption des photons X dans un élément lourd : le plomb (figure extraite de [28])

On constate qu’à basse énergie, qui est le domaine de l’XPS, l’effet photoélectrique domine. L’effet photoélectrique ne se produit que lorsque l’énergie du photon est supérieure à

l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique, comme le montrent les discontinuités d'absorption caractéristiques K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub>... etc., dans la courbe d'absorption X de la figure II-23. Les électrons XPS proviennent de l'ionisation des couches atomiques de cœur et correspondent à la transition entre l'atome à l'état initial neutre avec  $Z$  électrons et l'atome final ionisé  $Z - 1$  électrons restant après éjection de l'électron de la couche  $k$ . L'approximation dite de Koopmans fait correspondre au spectre XPS le modèle des orbitales atomiques monoélectroniques, ainsi que le représente la figure II-23 avec comme exemple le néon.



**Figure II-23 :** Correspondance entre les transitions physiques de photo-ionisation d'un niveau de cœur, les orbitales monoélectroniques et les pics ESCA dans un élément léger : le néon (figure extraite de [28])

Cette approximation due à Koopmans est connue aussi comme l'approximation des orbitales gelées ou encore l'approximation monoélectronique. En effet, on ne considère que l'électron éjecté et les autres électrons de l'atome sont supposés ne pas être perturbés dans le processus de photo-ionisation. Cette approximation conduit à une nomenclature pour libeller les pics XPS calquée sur celle des orbitales atomiques. Les orbitales atomiques et, par voie de conséquence, les pics XPS sont caractérisés essentiellement par trois nombres quantiques :

- le nombre quantique principal  $n$  ;
- le nombre quantique de moment angulaire  $l$  ;
- le nombre quantique de moment angulaire total ou de spin-orbite  $j$ .

Un pic XPS dû à des photoélectrons éjectés d'une orbitale donnée est noté du nom de cette orbitale, par exemple, un pic provenant d'électrons éjectés des orbitales  $1s$  d'atomes de carbone sera noté C1s. Le principe de la conservation de l'énergie de l'effet photoélectrique stipule que l'énergie des photons incidents se répartit entre  $E_i$ , l'énergie d'ionisation correspondant à l'éjection d'un électron d'une orbitale de cœur de l'atome et  $E_{cin}$ , l'énergie cinétique communiquée au photoélectron émis. L'énergie d'excitation étant connue, la mesure de l'énergie cinétique  $E_{cin}$  des photoélectrons permet de déterminer  $E_i$  qui est caractéristique de l'atome et de l'orbitale de cœur concernés. L'énergie d'ionisation  $E_i$  est en fait appelée

aussi énergie de liaison  $E_L$  de l'électron. Elle est définie comme l'énergie à fournir pour éjecter un électron d'une orbitale atomique et elle correspond rigoureusement à l'énergie de la transition. En général, les spectres XPS sont étalonnés en énergies de liaison, ce qui permet d'identifier directement la nature et l'origine des pics recherchés par l'utilisation des tables des énergies de liaison des éléments. Un problème très important se pose pour les échantillons isolants comme les verres qui concerne les effets de charge. En effet, l'émission des photoélectrons laisse des charges positives résiduelles sur l'échantillon qui dans le cas des isolants ne s'écoulent pas et la surface de l'échantillon se charge alors positivement. Ce potentiel de surface ralentit les photoélectrons et déplace donc les énergies de liaison mesurées vers des valeurs plus élevées. Cependant, avec un faisceau X non monochromatique il y a toujours une ambiance d'électrons secondaires venant de la rétrodiffusion des électrons primaires excitateurs sur l'anode et les parois du tube à rayons X et également des photoélectrons émis par la fenêtre d'aluminium séparant le tube de l'échantillon. Ces électrons secondaires peuvent alors assurer la neutralisation des charges positives résiduelles sur la surface de l'échantillon isolant. On peut également utiliser, comme dans notre cas, le pic C1s de contamination à 285,0 eV présent sur tous les échantillons venant de l'atmosphère, pour recalibrer le spectre en énergie.

La source d'excitation utilisée pour les expériences XPS est la raie  $K_{\alpha}$  de Al à 1486,6 eV. Toutes les orbitales dont l'énergie d'ionisation ou de liaison est inférieure à cette limite d'énergie sont observables. Un filament en tungstène est chauffé par effet Joule et émet par thermo-ionisation des électrons qui sont ensuite accélérés à un potentiel pouvant atteindre 20 kV sur une anode métallique en aluminium. La raie d'émission  $K_{\alpha 12}$  à 1486,6 eV, est particulièrement intense, tandis que le fond continu est relativement faible. La raie  $K_{\alpha 12}$  utilisée pour l'excitation est accompagnée de nombreuses autres raies satellites de plus haute énergie telles que les raies  $K_{\beta}$ ,  $K_{\alpha 34}$  et du fond continu du rayonnement de freinage. En effet, sous l'irradiation des électrons, il se produit une ionisation en couche de valence des atomes de l'anode. Sous l'impact de tous ces photons X d'énergies différentes sur l'échantillon, les émissions correspondantes donnent lieu à des spectres de photoélectrons qui interfèrent avec le spectre XPS de la raie principale  $K_{\alpha 1}$  (raies parasites décalées le plus souvent des raies principales de 10 eV). Outre ces raies parasites, notons également qu'en général un élément représente plusieurs raies XPS s'ajoutant aux raies principales précédentes qui sont les plus intenses (ionisations d'autres niveaux d'énergie), ce qui peut faciliter l'identification des éléments en levant les interférences ou ambiguïtés spectrales éventuelles. L'intensité des pics XPS dépend principalement de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale correspondante avec une modulation par le facteur de transmission du spectromètre et l'efficacité de détection instrumentale qui sont des fonctions de l'énergie cinétique [29].

A chaque pic XPS est associé un fond continu d'électrons secondaires de faible énergie cinétique dont l'origine est liée à la source X excitatrice. En effet, si l'on utilise un faisceau X non monochromatique, une partie importante de ce fond provient de l'ambiance des électrons secondaires déjà mentionnée à propos de l'effet de charge. Une seconde partie provient des photoélectrons éjectés par le rayonnement blanc de freinage (bremsstrahlung) et de toutes les autres raies X émises par l'anode, qui sont reçues par l'échantillon.

La soustraction de ce fond dans l'évaluation de l'aire du pic XPS est importante pour l'analyse quantitative. Dans notre étude nous avons utilisé un fond correspondant à la fonction de Shirley qui propose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité à une énergie donnée est proportionnelle à celle des photoélectrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures. Elle présente une forme en S entre deux extrémités prises de part et d'autre du pic XPS. Bien que d'expression empirique, cette procédure repose sur une base physique et elle est très largement adoptée dans la pratique.

Les spectres XPS ne présentent pas toujours des pics simples comme le laisse supposer ce qui a été exposé jusqu'à maintenant ; la correspondance monoélectronique entre orbitales et pics n'est pas toujours respectée et dans certains cas les raies XPS présentent des structures multiples ou des pics satellites. Pour expliquer l'apparition de ces composantes multiples lors de la photo-ionisation d'un électron d'une orbitale qui dans l'approximation mono-électronique ne donnerait lieu qu'à un seul pic, il faut abandonner l'approximation de Koopmans et considérer explicitement les effets liés à la présence de plusieurs électrons dans l'état final ionisé [30]. Nous n'entrerons pas dans le détail ici, mais il faut préciser que c'est ce qui se produit pour les terres rares trivalentes, pour lesquelles deux pics principaux apparaissent ( $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ ) accompagnés de deux raies satellites (voir chapitre IV).

Le dispositif utilisé pour les expériences XPS est un appareil VG Escalab Mark II, à basse pression ( $\approx 5.10^{-8}$  mbar), avec une source non monochromatée. L'acquisition des données est faite à l'aide d'un système VGX 900 de Fisons. L'analyse hémisphérique a été effectuée avec un channeltron et une énergie de passage de 20 eV.

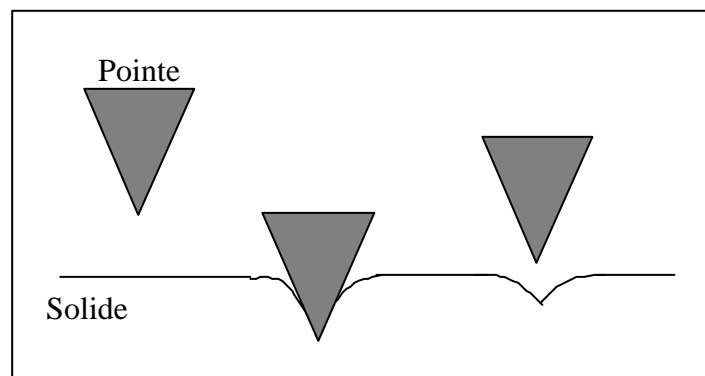
L'XPS nous a permis de caractériser (de manière semi-quantitative dans notre cas) l'extrême surface des échantillons et de mettre en évidence des enrichissements relatifs par rapport à un verre référence non altéré. Cette technique a également été très utile pour déterminer le degré d'oxydation du cérium ( $Ce^{3+}$  et/ou  $Ce^{4+}$ ) avant et après altération (et/ou irradiation) et ainsi mieux comprendre les processus intervenant durant ces différents traitements.

#### II-5-4 Autres techniques

Les techniques décrites dans cette sous-partie ont été utilisées plus ponctuellement que celles évoquées précédemment. Elles ont néanmoins apporté des informations intéressantes sur les verres sains (DSC, microdureté, BET, densité, XRD), altérés (XRD) et irradiés (microdureté).

##### II-5-4-1 Mesures de microdureté

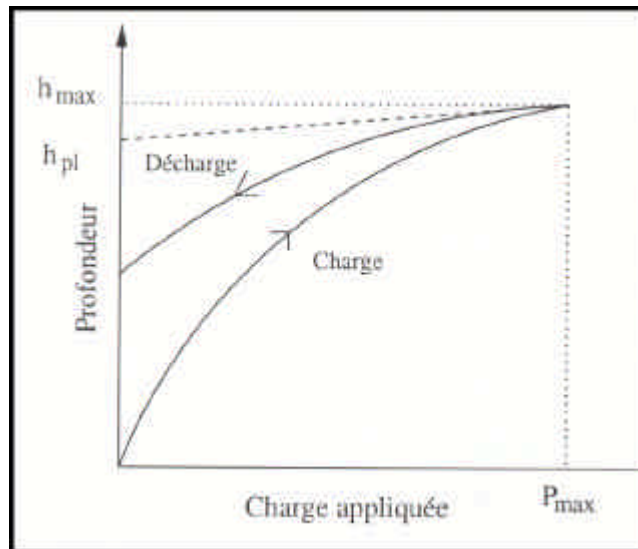
Les mesures de microdureté ont été effectuées au Service de Recherche en Métallurgie Physique (DEN/DMN/SRMP, CEA Saclay). Les essais de dureté conventionnels consistent à appuyer une pointe de diamant sur le matériau étudié avec une force (masse) constante durant un temps donné. La dureté H du matériau est alors donnée par le rapport entre la force appliquée et l'aire de l'empreinte laissée par la pointe, la mesure de l'aire étant donnée par les dimensions de cette empreinte (figure II-24).



**Figure II-24 :** Représentation schématique d'une mesure de dureté par essai de pénétration

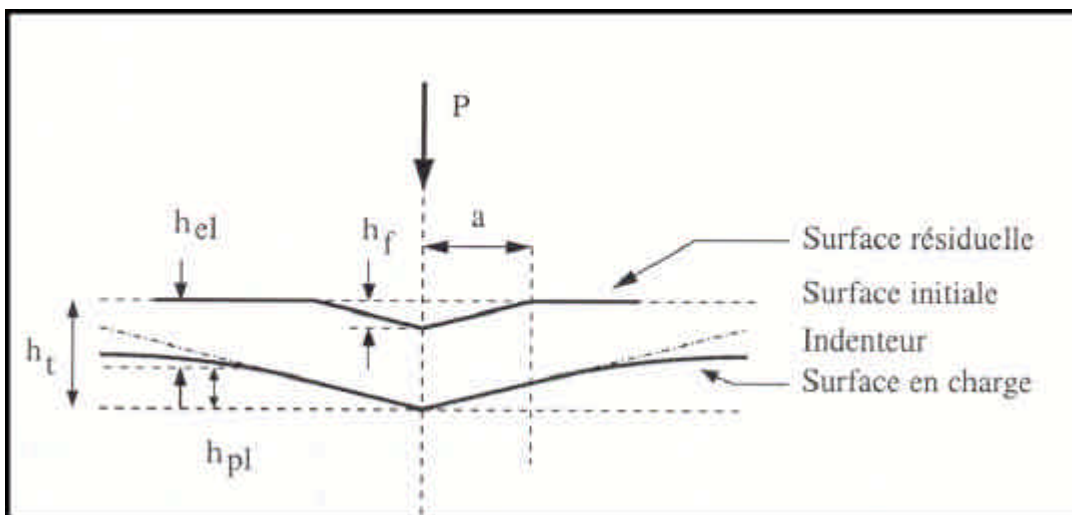


La charge est appliquée avec une vitesse constante jusqu'à ce que l'on atteigne la profondeur maximale ou la charge maximale prédéterminée. On diminue alors la charge avec la même vitesse (décharge). Lors de l'indentation, les courbes de charge et de décharge sont enregistrées (figure II-25).



**Figure II-25 :** Courbe de charge et de décharge lors d'une indentation (figure extraite de [9])

A partir de l'intersection entre la tangente à la courbe de décharge et l'axe des ordonnées, on détermine la profondeur de l'indentation à charge maximale ( $h_{max}$ ). On peut alors calculer la dureté du matériau qui est le rapport de la charge sur l'aire projetée de l'empreinte [31]. La figure II-26 représente de manière schématique un essai de pénétration (correspondant à la courbe de la figure II-25).



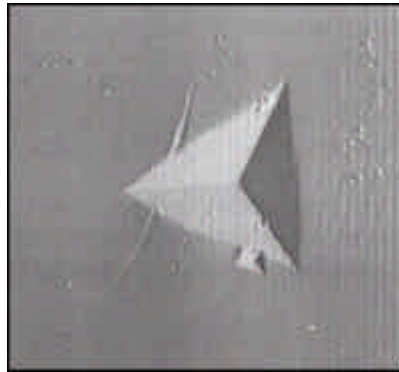
**Figure II-26 :** Empreinte laissée par la pointe diamant lors d'une indentation (figure extraite de [9]).

Le déplacement total  $h_t$  est la somme des contributions élastiques et plastiques avec  $h_{pl} = h_t - h_{el}$ . On peut aussi voir une empreinte résiduelle  $h_f$  laissée par l'indenteur, mais c'est la profondeur  $h_{pl}$  qui sert à calculer la dureté  $H$ , d'après la relation :

$$H = P_{\max} / A(h_{pl}) \quad (\text{éq. II-12})$$

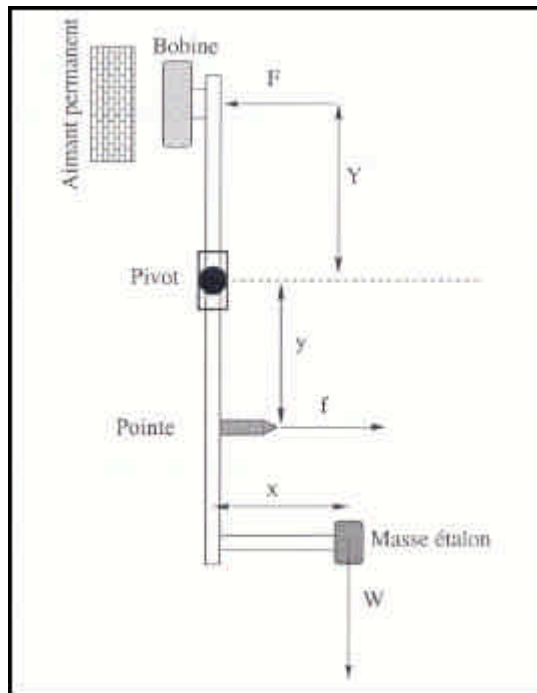
Avec  $A(h_{pl})$  la fonction d'aire du diamant préalablement déterminée :  $A(h) = 24.5h^2$  ( $h$  la profondeur indentée).

Les mesures de microdureté ont été effectuées avec un Nanotest-550 de Micro Materials. Les points indentés sont préalablement repérés in-situ à l'aide d'un microscope optique (figure II-27).



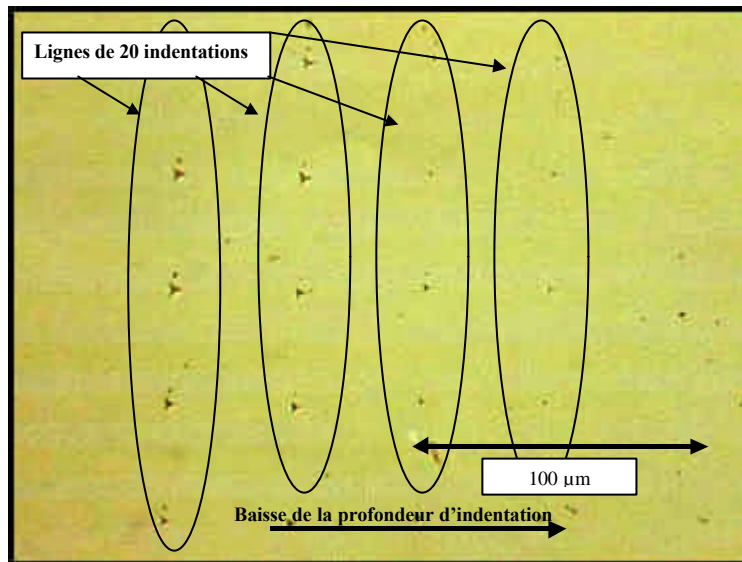
**Figure II-27** : Photo au microscope optique d'une ligne d'indentation sur un acier (figure extraite de [9])

Pour effectuer ces expériences d'indentation, on utilise une platine mobile dans les directions XYZ qui permet de positionner correctement les échantillons et de déplacer de manière automatique la pointe une fois les positions repérées. On effectue un étalonnage de charge de manière à déterminer la charge appliquée en fonction du courant circulant dans la bobine et qui régule le mouvement de la pointe vers l'échantillon (figure II-28).



**Figure II-28** : Etalonnage en charge du nanoindenteur (figure extraite de [9])

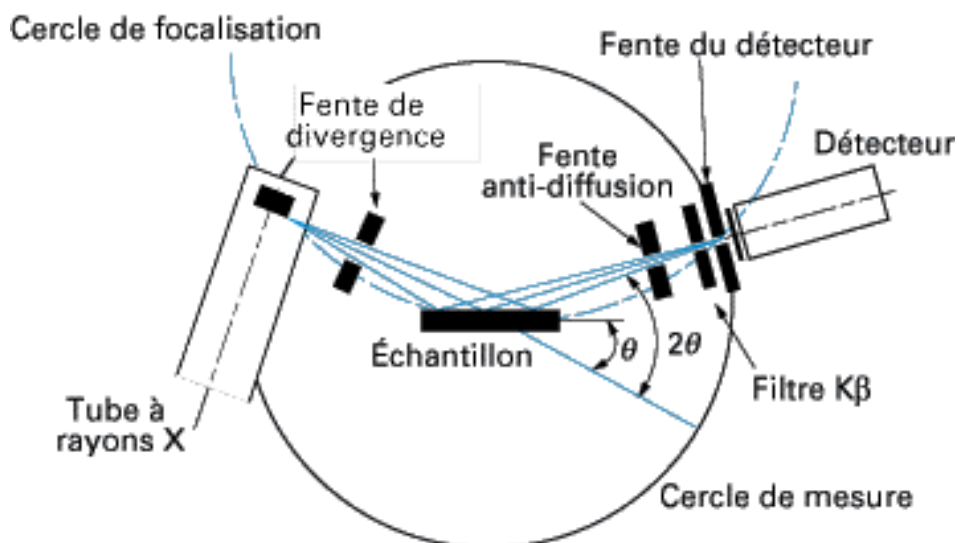
Cet étalonnage est réalisé à l'aide de masses calibrées (de 1,0 à 7,5 g) qui permettent une résolution en charge supérieure à 0.1  $\mu\text{N}$ . Différentes profondeurs d'indentation (charges) ont été appliquées allant de 100 nm à 1  $\mu\text{m}$ . L'objectif de ces mesures sur les verres a notamment été de caractériser l'effet sur la dureté superficielle d'une irradiation aux ions  $\text{Bi}^+$  de faible énergie qui ne concernent que les 1<sup>ères</sup> dizaines de nanomètres sous la surface. Les indentations ont été effectuées sur une ligne pour chaque charge appliquée (environ 20 indentations par ligne espacées de 40  $\mu\text{m}$ ; figure II-29).



**Figure II-29 :** Lignes de nanoindentations réalisées sur les verres

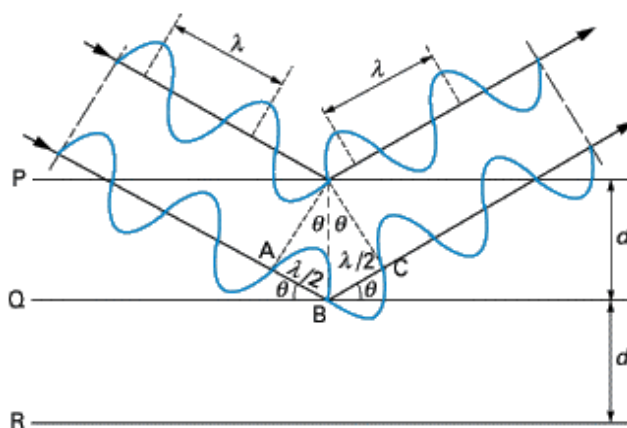
#### II-5-4-2 Diffraction des rayons X (XRD)

Les appareillages de diffraction X utilisés sont essentiellement composés de trois parties : la source de rayons X, l'échantillon et le détecteur. La source est constituée par un tube à rayons X ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ), tandis que l'échantillon est disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée en balayant le domaine angulaire  $2\theta$  avec un compteur (figure II-30).



**Figure II-30 :** Expérience de diffraction des rayons X (figure extraite de [35])

L'appareil utilisé ici pour les expériences de diffraction X est un diffractomètre Philips PW1729, équipé d'une anticathode de cuivre ( $I_{K\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ) et fonctionnant en géométrie  $\theta - 2\theta$ , Bragg - Brentano (mesures effectuées au CRMHT, CNRS Orléans [1]). Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg :  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés,  $d$  la distance entre les plans réticulaires,  $\theta$  l'angle du faisceau incident et  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier). Le rayonnement incident est diffracté par les plans réticulaires si le matériau est cristallin et le rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $v$ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse  $2v$  (figure II-31). Le tube à rayons X reste fixe pendant toute la durée de l'expérience.



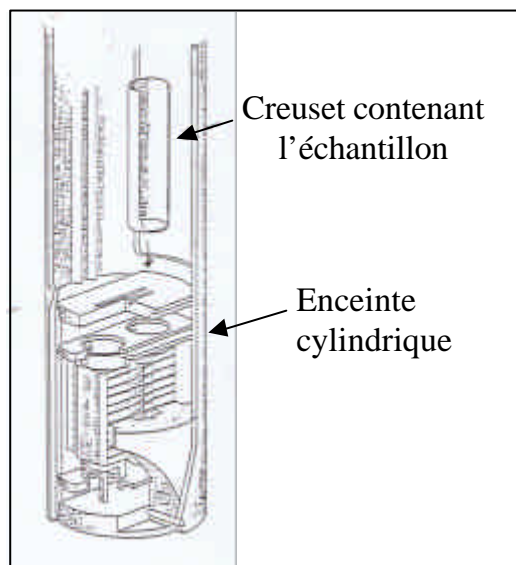
**Figure II-31** : Géométrie expliquant la loi de Bragg (figure extraite de [32])

En balayant le domaine angulaire (dans notre cas de  $5^\circ$ - $10^\circ$  à  $70^\circ$ - $90^\circ$ ), on obtient un spectre entier présentant des pics d'intensité caractéristiques des différents plans réticulaires si le matériau est cristallisé. Si le matériau est amorphe en revanche on n'obtiendra aucun pic avec souvent dans le cas des verres seulement un signal très large aux bas angles. Le temps passé à chaque angle par le détecteur (temps/pas) peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes selon l'intensité nécessaire à l'obtention d'un rapport signal/bruit correct. Le spectre expérimental est ensuite comparé soit au spectre expérimental d'un témoin cristallisé, soit au spectre théorique d'un composé de référence (base de données PDF : « Powder Diffraction File » établie par le « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » et l' « International Center for Diffraction Data » (JCPDS-ICDD)), ceci afin d'identifier les différents pics caractérisant les composés cristallins. Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante.

Ces analyses en diffraction nous ont permis tout d'abord de confirmer la nature amorphe des produits élaborés pour chaque composition (pas de pics cristallins). Ces expériences ont été effectuées sur des verres réduits en poudre. D'autres mesures après altération des verres ont eu pour but de déterminer si des produits secondaires cristallins se formaient en surface du matériau durant la lixiviation dans différentes conditions (diffraction sur monolithes).

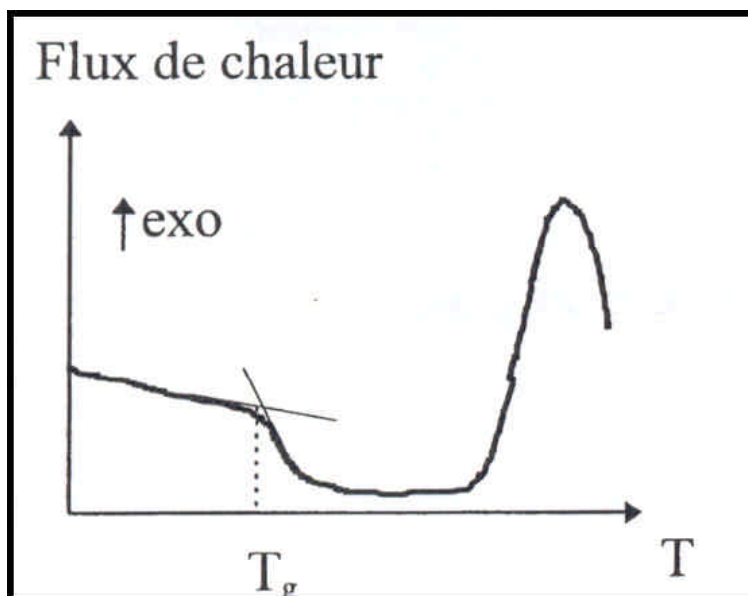
### II-5-4-3 Calorimétrie différentielle (DSC)

Lorsqu'un matériau subit un changement d'état physico-chimique (fusion, changement de forme cristalline...), cela se fait avec un dégagement ou absorption de chaleur. Les appareils de DSC (Differential Scanning Calorimetry) déterminent les enthalpies de ces processus qui peuvent être initiés en augmentant ou en diminuant la température. L'appareil utilisé au CRMHT (Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute température, CNRS Orléans [1]) est une DSC haute température. Elle utilise un capteur fluxmétrique composé de deux porte-creusets disposés côte à côte verticalement et reliés par deux plaques conductrices portant les détecteurs différentiels (20 thermocouples). Les détecteurs sont disposés sur toute la hauteur des creusets, afin d'assurer une mesure précise des effets thermiques. L'ensemble est introduit dans une enceinte cylindrique en matériau réfractaire prolongé par un tube supérieur (figure II-32).



**Figure II-32 :** Schéma de la tête de mesure de la DSC

L'ordinateur nous donne les résultats sous forme d'une courbe représentant le flux de chaleur en fonction de la température. Lorsque l'échantillon analysé subit une transformation, qu'elle soit endothermique ou exothermique, cela va se traduire sur le graphique par un pic dirigé respectivement vers le bas ou vers le haut. Dans notre cas, les courbes DSC ont donné lieu à une légère inflexion à  $T_g$ . La figure II-33 indique l'allure typique des courbes obtenues dans le cas de nos verres avec la transition vitreuse correspondant à une variation endothermique.



**Figure II-33 : Détermination de  $T_g$  par DSC [25]**

La courbe obtenue est exploitée par un logiciel qui en extrait automatiquement  $T_g$ . Les mesures ont été effectuées sur de la poudre de verre de masse environ 500 mg, placée dans un creuset en alumine sous balayage d'argon. La quantité de verre utilisée est sensiblement la même pour tous les échantillons ( $\approx$  500 mg), ceci afin de se placer dans des conditions d'analyse similaires pour chacun d'eux. Le creuset de référence est un creuset en alumine vide. Une vitesse de montée en température de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  a été utilisée pour la détermination des températures caractéristiques. La figure II-33, représente l'allure typique de la courbe obtenue par DSC sur les verres.

Les caractéristiques techniques de l'appareil sont les suivantes :

- Marque : SETARAM
- Type : multi HTC
- Creusets : alumine pour notre étude
- Domaine d'utilisation : de  $20^\circ\text{C}$  à  $1400^\circ\text{C}$
- Limite de détection :  $500 \mu\text{W}$
- Four : en graphite (sous une atmosphère d'argon pour le préserver)

## **Références**

- [1] Site web du Centre de Recherche sur les matériaux à Hautes Températures (CRMHT) : <http://crmht.cnrs-orleans.fr/>
- [2] Site web de Saint-Gobain Recherche (SGR) : <http://www.saint-gobain-recherche.fr/>
- [3] Norme expérimentale AFNOR XP X 30-403, Vitrifiats silicatés, « Essai de détermination de la vitesse initiale de dissolution au contact d'une solution aqueuse renouvelée régulièrement et régénérée en circuit fermé par évaporation et condensation », ISSN 0335-3931 (31 décembre 1999)
- [4] Site web du Laboratoire de Solides Irradiés (LSI) : <http://www-drecam.cea.fr/lsi/>
- [5] Site web de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) : <http://na50.web.cern.ch/NA50/lists/na50ipnl.html>
- [6] J.P Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instr. And Meth, 174 257 (1980) : <http://www.srim.org>
- [7] F. Louchet, J.L. Verger-Gaugry, J.Thibault-Desseaux, P. Guyot, "Microscopie électronique à transmission", Techniques de l'Ingénieur, P875, Vol. ? (199 ?)
- [8] Site web de la société Fondis electronic : <http://www.fondiselectronic.com/>
- [9] A. Abbas, Thèse de doctorat, Université Paris 7, 2000.
- [10] G. Revel et J.P. Duraud, "Microsonde nucléaire", Techniques de l'ingénieur P2563
- [11] P. Trouslard, Logiciel Pyrole, rapport CEA, CEA-R-5703, ISSN 0429-3460 (1995)
- [12] M. Mayer, SIMNRA<sup>TM</sup> User's guide, Technical report IPP 9/113, 1997, Max Planck Institut für Plasmaphysik Garching.
- [13] J. Tirira, Y. Serruys and P. Trocellier, Forward Recoil Spectrometry, Plenum Press, New York, 1996.
- [14] MPAWIN TM - FAST Com Tec GmbH (<<http://www.fastcomtec.com>>)
- [15] RISMIN, L. Daudin, H. Khodja, JP. Gallien, (2002) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (submitted), ICNMTA 2002 (Takasaki - JAPON)
- [16] Site web du Laboratoire Pierre Süe (LPS) : <http://www-drecam.cea.fr/lps/index.html>
- [17] dmfit" program : D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, J-O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, "Modelling one and two-dimensional Solid State NMR spectra.", Magnetic Resonance in Chemistry, 40 70-76 (2002).
- [18] T. Charpentier, Thèse de doctorat, Université Paris XI (1998)
- [19] F. Angeli, Thèse de doctorat, Université Paris 7 (2000)
- [20] D. Trumeau, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (1996)
- [21] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Mécanique quantique, Tome I et II, Editions Hermann (1973).
- [22] S. Guillopé, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 (1999)
- [23] I. MILLS, T. CUITAS, IUPAC : Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. 1993, Blackwell scientific publications Oxford - ISBN 0-632-03583-8
- [24] J. Barbillat, D. BOUGEARD, G. BUNTINX, M. DELHAYE, P.DHAMELINCOURT, "Spectrométrie Raman", Techniques de l'Ingénieur, P2865, Vol. PA (1999).
- [25] Site web de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENSL) : [http://www.ens-lyon.fr/ENS/index\\_ie.html](http://www.ens-lyon.fr/ENS/index_ie.html).
- [26] Site web du Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de Paris (LMCP) : <http://www.lmcp.jussieu.fr/>
- [27] Site web du Service de Physique et de Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCSI) : [http://www-drecam.cea.fr/drecam/drecam.french/activites/spcsi/pg\\_spcsi.shtml](http://www-drecam.cea.fr/drecam/drecam.french/activites/spcsi/pg_spcsi.shtml)
- [28] T. M. DUC, "Analyse de surface par ESCA", Techniques de l'Ingénieur, P2625, Vol. PA (1998).
- [29] J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc., 8, 129, (1976).

- [30] C.S. Fadley, *Electron Spectroscopy - Theory, Techniques and Applications* (Eds. C.R. Brundle and A.D. Baker) Vol. 2, pp 1-156, Academic Press (1981).
- [31] S. Poissonnet, “Mesures de dureté submicronique instrumentée : Méthode et applications”, Rapport CEA-R-5850 (1999)
- [32] N. Broll, “Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X”, *Techniques de l’Ingénieur*, P1080, Vol. PA (1997).





# **Chapitre III**

Propriétés et structure des verres sains  
LaYSiAlO et CeYSiAlO



Ce chapitre porte sur la caractérisation des verres dits sains, c'est-à-dire avant tout traitement de lixiviation ou d'irradiation. L'objectif est ici de déterminer quelques propriétés macroscopiques des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO, afin de les comparer aux données trouvées pour des compositions similaires dans la littérature (partie III-1). Les compositions expérimentales ainsi que l'homogénéité des verres ont été mesurées par MEB-EDS sur des échantillons taillés dans le volume et polis à 0,3  $\mu\text{m}$  (partie III-2). La caractérisation structurale a été menée par RMN du solide haute résolution, spectrométrie Raman et RPE (partie III-3). Les données acquises par ces techniques sur les verres sains serviront de base dans la suite du mémoire afin notamment de déterminer les effets liés à l'altération (Chapitre IV) et/ou à l'irradiation (Chapitre V).

### III-1 Propriétés macroscopiques

Il nous a paru important de donner des détails sur l'aspect général des verres ainsi que sur le déroulement général de l'élaboration, dans l'éventualité d'une application au confinement d'actinides mineurs. L'accent est mis sur les points positifs et négatifs rencontrés lors des différentes étapes de l'étude afin que le travail effectué ici puisse servir à d'autres expérimentateurs, en vue de futures synthèses.

#### III-1-1 Aspect général des verres

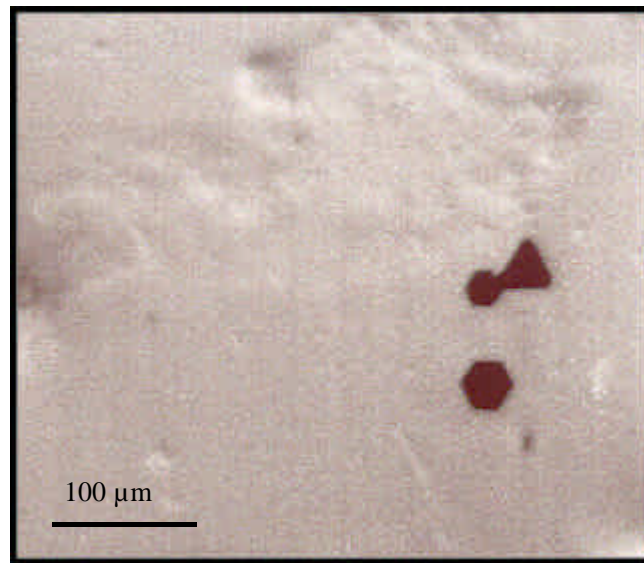
Durant l'élaboration, le liquide en fusion s'est révélé très fluide (pas de guinandage) et la trempe a été effectuée sans problème. Une quantité comprise entre 15 et 35 g de solide est cependant demeurée au fond du creuset après la coulée. Quelques fissures sont apparues lors du transport vers le four de recuit, sans toutefois que le verre ne se brise. Très peu de bulles ont été observées et aucune fissure (ou éclatement) n'est intervenue lors de la mise en forme ultérieure des échantillons (découpe et polissage). Cela indique que le recuit à 880°C a permis d'éliminer efficacement les contraintes au sein de la structure. Les verres au lanthane présentent une teinte jaunâtre et sont translucides alors que les verres au cérium ont une couleur plus prononcée tendant vers le marron/noir (figure III-1).



**Figure III-1** : Photo des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO après recuit et première taille grossière

Cette différence de couleur peut être liée à des éléments traces contenus dans les oxydes d'origine (impuretés) ou à des défauts dans la structure vitreuse donnant lieu à une absorption en lumière visible (centres colorés) [1]. L'observation au microscope optique des

verres n'a révélé aucune zone de démixtion ni de phase cristallisée. En revanche, des petits cristaux épars de forme hexagonale ou triangulaire ont été observés (figure III-2).

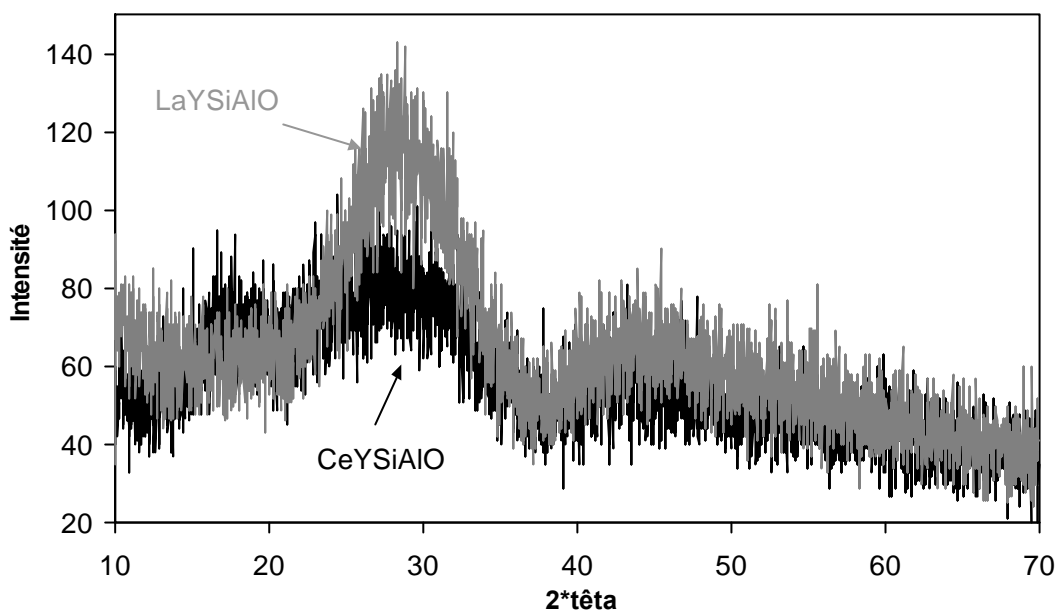


*Figure III-2 : Photo prise au microscope optique de cristaux de platine emprisonnés dans le verre et provenant du creuset de fusion*

Des analyses au MEB-EDS ont par la suite révélé qu'il s'agissait de cristaux de platine provenant vraisemblablement du creuset utilisé lors de l'élaboration. En effet, il faut préciser que la température d'élaboration ( $\approx 1600^{\circ}\text{C}$ ) se situe à la limite des possibilités de ce type de creuset, qui peut avoir été fragilisé dans de telles conditions maintenues pendant plusieurs heures ( $T_{\text{fus}}$  Platine =  $2300^{\circ}\text{C}$  [2]). Néanmoins, ces cristaux étant peu nombreux et très dispersés, leur influence sur le comportement global du verre a été par la suite négligé. Dans l'optique du confinement d'actinides mineurs, qui suppose l'élaboration de blocs de verres massifs de plusieurs centaines de kilos, il semble toutefois plus raisonnable d'envisager l'utilisation d'un système d'autocreuset (annexe I-2). Ce dernier permettrait d'éliminer les problèmes liés à la pollution du verre par corrosion du creuset métallique. Même si les fissurations observées sur le verre brut de coulée ont été faibles, un recuit est également préférable afin d'améliorer l'intégrité du bloc de verre et de limiter les contraintes importantes susceptibles d'induire une forte pression à l'intérieur du matériau.

### III-1-2 Diffraction des rayons X

Des mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été effectuées sur chaque composition de verre à l'état de poudre, afin de s'assurer de la nature amorphe du produit obtenu. Les spectres d'un verre au lanthane et d'un verre analogue au cérium sont représentés dans la figure III-3. Les conditions d'acquisition dans ce cas sont de 1s/pas avec une gamme d'angle  $2\theta$  allant de  $10^{\circ}$  à  $70^{\circ}$  (voir partie II-5-4-2 pour appareillage).

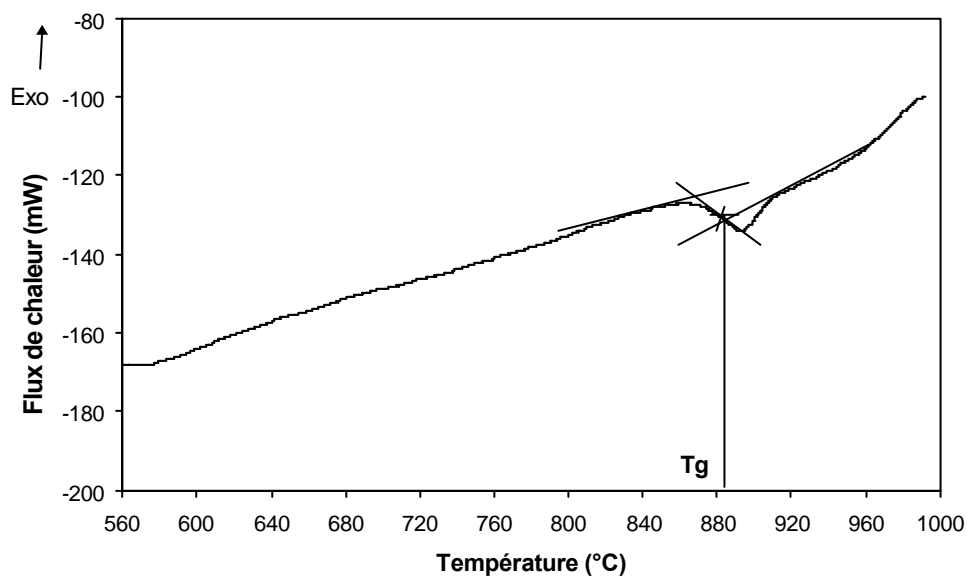


**Figure III-3 :** Spectres XRD d'un verre au lanthane et d'un verre au cérium de composition analogue (LaY1/CeY2)

Aucun pic significatif d'un composé cristallin n'a été observé pour les différentes compositions de verres, confirmant ainsi le caractère amorphe des produits élaborés. Comme indiqué dans la partie II-5-4, les spectres de diffraction donnent lieu dans le cas des verres, à une bande large aux faibles angles (entre 20° et 40°). Les modifications de la forme de cette bande ainsi que son intensité sont difficiles à interpréter. Elles sont liées à l'ordre à très courte distance du réseau qui peut sensiblement varier d'une composition de verre à une autre.

### III-1-3 Mesures de températures de transition vitreuse

Les expériences de calorimétrie différentielle (DSC) ont conduit à l'obtention de courbes comparables à celle représentée dans la figure III-4 (verre LaY3).



**Figure III-4 :** Mesure de  $T_g$  par DSC sur une verre au lanthane

Le point d'inflexion de la courbe correspond à l'échange de chaleur intervenant lors de la transition vitreuse ( $T_g$  extraite automatiquement par un logiciel de traitement). Les valeurs trouvées pour chacune des compositions de verre sont indiquées dans le tableau III-1.

Verre	$T_g$ (°C)
LaY1	888
LaY2	890
LaY3	885
CeY1	830
CeY2	828

**Tableau III-1 : Valeurs de  $T_g$  déterminées par DSC ( $DT = \pm 1$  °C)**

Ces températures de transition vitreuse concordent avec celles mesurées par Guillopé sur des verres de compositions similaires [3]. Cet auteur avait remarqué une augmentation de  $T_g$  lorsque le rapport Al/Y+La diminue, c'est-à-dire lorsque l'on augmente la teneur en cations modificateurs. La même observation a par ailleurs été faite par Ohashi et al. pour des verres YSiON vis-à-vis du rapport Si/Y [4]. Cette tendance est vérifiée ici, avec une valeur de  $T_g$  légèrement supérieure pour LaY2 par rapport à celle des deux autres verres au lanthane (rapport Al/Y+La = 0.70 pour LaY2 et 1.20 et 0.95 pour LaY1 et LaY3). Pour les verres au cérium, on remarque que CeY1 (Al/Y+Ce = 0.93) présente une valeur de  $T_g$  légèrement plus importante que CeY2 (Al/Y+Ce = 1.19). Les observations faites précédemment pour les verres au lanthane peuvent donc être extrapolées aux verres au cérium CeYSiAlO. D'une manière plus générale, ces valeurs élevées de  $T_g$  sont liées à la forte viscosité du mélange pour des températures de l'ordre de 1000°C. Cela s'explique par l'absence de "coulants" dans le mélange d'oxydes initial (par exemple des oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux) qui ont pour effet d'augmenter la fluidité du liquide en fusion (baisse de  $T_g$  et  $T_{\text{fusion}}$ ). En effet, la température de transition vitreuse est gouvernée par des mécanismes simultanés impliquant notamment les différentes forces de liaisons, le nombre de coordination des éléments et la création d'oxygène non pontant. Dans le cas des verres riches en terres rares et en yttrium, les liaisons entre les cations et l'oxygène sont relativement fortes (voir tableau I-9) [5-9]. Ainsi la viscosité correspondant à  $T_g$  ( $\approx 10^{13}$  Poises [10]) n'est atteinte que pour des températures de l'ordre de 800°C (environ 500°C pour les verres borosilicates alcalins). Cette propriété présente l'avantage de ne pas permettre la recristallisation du verre pour des températures inférieures à 800°C. Cela laisse une certaine marge dans le cadre du stockage de déchets radioactifs qui ne devrait donner lieu qu'à des température de l'ordre de 200/300°C au cœur du colis [11]. Remarquons que les verres au cérium présentent des températures de transition vitreuse inférieures d'environ 40°C à celles des verres au lanthane. L'explication pourrait venir d'une force de liaison Ce-O moins importante que La-O liée à l'électronégativité légèrement plus élevée du cérium comparée à celle du lanthane (voir tableau I- 8). Cela peut également être corrélé à la structure vitreuse en elle-même, et notamment à son degré de réticulation. Il faut également préciser que les verres au lanthane et au cérium ont été élaborés à 1600°C, qui est une température suffisante pour obtenir un liquide bien fluide ; néanmoins la température de fusion de l'oxyde de lanthane est de 2307°C, alors que celle du CeO<sub>2</sub> initial est de 2600°C [2]. Cette température de fusion plus importante pour CeO<sub>2</sub> peut jouer sur l'homogénéité de répartition du cérium dans le verre et contribuer à la formation de zones (peut-être de taille nanométrique) où subsistent des liaisons Ce-O-Ce.

### III-1-4 Mesures de densité

Les densités ont été déterminées par la méthode d'Archimède qui consiste en une double pesée dans l'eau et dans l'air. Les valeurs trouvées pour chaque composition de verre sont résumées dans le tableau III-2.

Verres	Densité ( $\pm 1$ %)
LaY1	3.741
LaY2	3.883
LaY3	3.735
CeY1	3.773
<b>CeY2</b>	<b>3.775</b>

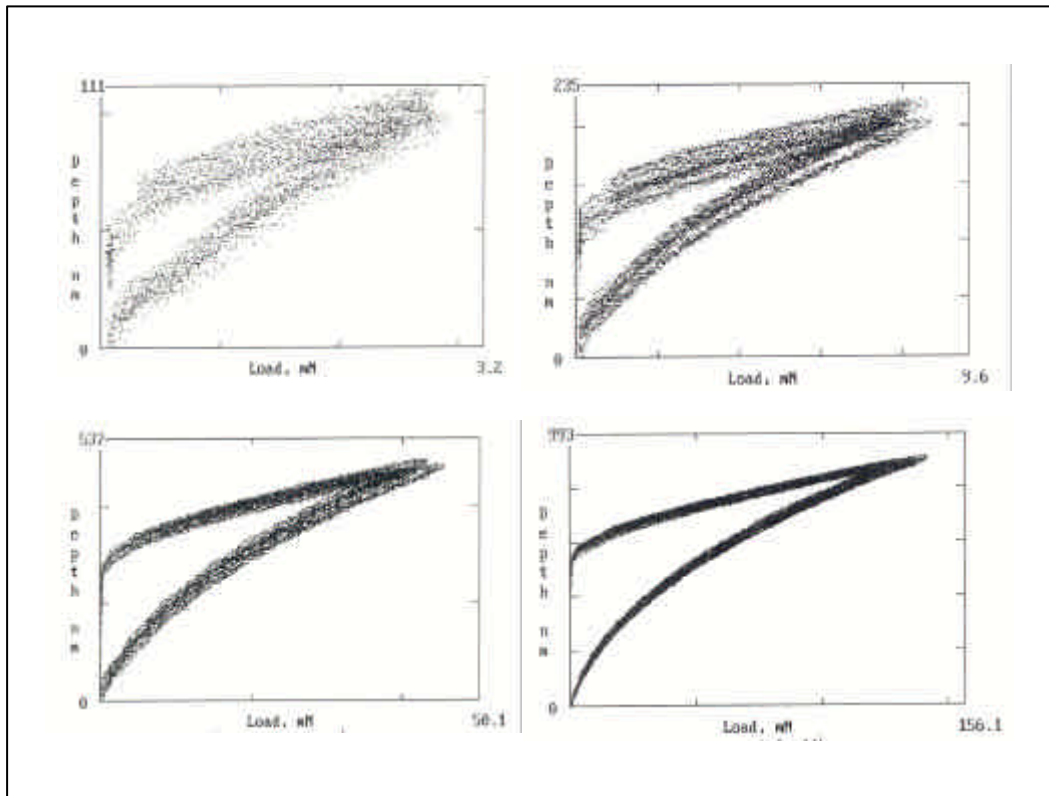
*Tableau III-2 : Densités des verres déterminées par double pesée eau/air.*

Ces valeurs de densité concordent avec celles trouvées par Guillopé [3] pour des compositions similaires (verres LaYSiAlO). Elles sont élevées, en raison de la masse atomique importante des terres rares et de l'yttrium [6, 12-13]. On remarque d'ailleurs que la densité est maximale pour le verre LaY2 qui présente le rapport Al+Si/Y+Ln le plus élevé (voir tableau I-11). En revanche, les verres LaY1 et LaY3 (et respectivement CeY2 et CeY1) présentent des valeurs de densité quasi-identiques de par leur rapport Al+Si/Y+Ln similaires. Enfin, les verres au cérium présentent une densité plus importante que les compositions analogues au lanthane (rappel : LaY1  $\Leftrightarrow$  CeY2 et LaY3  $\Leftrightarrow$  CeY1). Cela vient de la masse molaire plus importante de la terre rare pour les premiers.

### III-1-5 Mesures de dureté

Seules deux compositions de verre, respectivement au lanthane au cérium (compositions analogues LaY1  $\Leftrightarrow$  CeY2), ont fait l'objet de mesures de dureté, ceci afin de déterminer l'influence de la nature de la terre rare. Plusieurs indentations ont été réalisées, à différentes charges (profondeurs comprises entre 100 nm et 1000 nm), donnant lieu pour chacune d'entre elles à un faisceau de courbes tel que ceux représentés sur la figure III-5 (10 à 20 mesures par charge).





**Figure III-5 :** Faisceau de courbes de charge et de décharge pour une profondeur d'indentation et un échantillon donné

On constate que la dispersion des courbes est plus importante aux faibles charges. La principale raison vient de la rugosité de surface qui affecte principalement les mesures à faible profondeur (polissage des échantillons à 0.3  $\mu\text{m}$ ). Les valeurs de dureté obtenues sont résumées dans le tableau III-3.

Verre	100 nm	200 nm	500 nm	1000 nm
LaY1	7,40 GPa ( $\pm 0.19$ )	7,67 GPa ( $\pm 0.15$ )	9,18 GPa ( $\pm 0.16$ )	9,50 GPa ( $\pm 0.11$ )
CeY2	7,30 GPa ( $\pm 0.30$ )	7,60 GPa ( $\pm 0.16$ )	9,54 GPa ( $\pm 0.10$ )	9,20 GPa ( $\pm 0.15$ )

**Tableau III-3 :** Duretés superficielles en GPa pour différentes profondeurs (charges) d'indentation

Les duretés déterminées pour des profondeurs d'indentation (appelée P.I. par la suite) de 500 nm et 1000 nm sont assez reproductibles pour les deux verres. Elles sont moins dépendantes de l'état de surface et présentent des valeurs situées autour de 9,5 GPa. Ces valeurs restent néanmoins inférieures à celles mesurées par Abbas pour un verre borosilicate alcalin (R7T7 simplifié : 11,4 GPa à P.I. = 900 nm) [14-15]. Précisons que les duretés indiquées pour des P.I. > 200 nm dans le tableau III-3 sont elles-mêmes supérieures à celles indiquées dans la littérature pour d'autres verres du même type (autours de 7 GPa) [3, 12]. A titre d'exemple, la valeur mesurée par Guillopé sur un verre de composition proche de LaY1 poli à 1  $\mu\text{m}$  était de 7.14 GPa [3]. A noter que l'état de surface est très important dans les mesures de dureté superficielle, et que les échantillons étudiés ici ont été polis préalablement à 0,3  $\mu\text{m}$  ce qui rend relativement fiables les valeurs trouvées pour des profondeurs d'indentation de 1  $\mu\text{m}$ . Les verres LaYSiAlO étudiés par Guillopé durant sa thèse (élaborés

sous atmosphère azotée) n'ont pas été élaborés dans les mêmes conditions que les verres étudiés ici (sous atmosphère ambiante) et ils ont subi un repastillage à chaud après broyage qui a pu jouer sur les valeurs trouvées.

Il convient de rester prudent sur l'interprétation de la baisse de dureté à 100 et 200 nm pour les deux verres, qui peut être uniquement liée à des fluctuations dans la rugosité de surface. La présence de microbulles (ou nanobulles) fait également partie des raisons parfois évoquées pour expliquer ce genre de dispersion des mesures. Ces dernières n'ont toutefois pas été observées en électrons secondaires (MEB). On sait par ailleurs que l'oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) utilisé dans le mélange initial est hygroscopique. Cela pourrait conduire, une fois le verre élaboré, à la formation d'une fine pellicule d'eau adsorbée en surface du verre à proximité des ions  $\text{La}^{3+}$ . Cette hydratation superficielle, si elle est confirmée, pourrait également expliquer la diminution de la dureté superficielle. Afin de confirmer cette hypothèse, des expériences ERDA (mesure de la teneur superficielle en hydrogène, voir partie II-5-1) ont été effectuées sur le verre sain LaY1 pour différentes granulométries de polissage, les résultats sont détaillés dans la partie suivante.

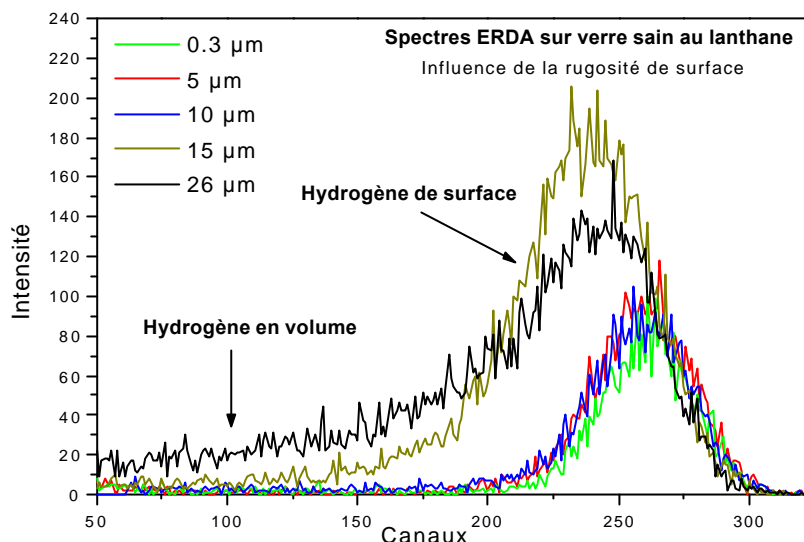
#### ☛ Points à retenir de la partie III-1 :

- ❖ **Elaboration d'une quantité importante de verre** ( $\approx 300\text{g}$  par coulée) réalisée sans problème particulier : bonne fluidité, pas de cristallisation, peu de bulles, peu de fissures avant recuit.
- ❖ La température de transition vitreuse des verres  $T_g$  **augmente avec la teneur en modificateurs** (La, Ce et Y) et est **moins élevée dans le cas des verres au cérium** ( $40^\circ\text{C}$  de différence environ par rapport aux verres au lanthane).
- ❖ La **densité des verres augmente avec la teneur en Y, La, Ce** (éléments de masse atomique élevée).
- ❖ La **dureté des verres à cœur** (indentation de  $1\mu\text{m}$ ) est de **9,5 Gpa** environ, alors que la **dureté plus superficielle** (indentation de  $100\text{nm}$ ) est de **7,5 Gpa** environ (peut-être due à une hydratation superficielle).

## III-2 Caractérisation élémentaire

### III-2-1 Hydratation superficielle des verres sains (ERDA)

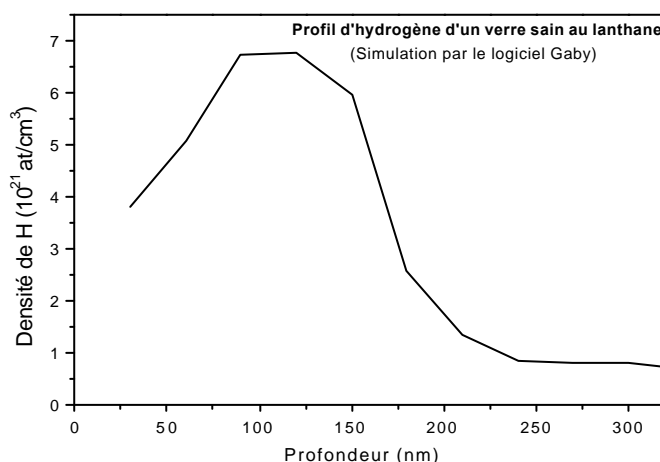
Les spectres ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) obtenus sur le verre LaY1 pour 5 granulométries de polissage ( $0.3\mu\text{m}$  à  $26\mu\text{m}$ ), sont représentés dans la figure III-6.



**Figure III-6 :** Spectres ERDA à différents niveaux de polissage pour le verre sain LaY1 avec des  $^4\text{He}^+$  de 1.8 MeV

Pour un état de surface donné, la hauteur du pic correspondant à l'hydrogène de surface est proportionnelle à la concentration alors que sa largeur varie en fonction de la profondeur hydratée (hydratation en profondeur = signal vers les bas canaux). Les trois courbes correspondant aux polissages à 0,3 µm, 5 µm et 10 µm présentent une forme similaire indiquant une hydratation équivalente pour ces trois états de surface. En revanche, pour les polissages à 15 µm et 26 µm, le signal correspondant à l'hydrogène de surface s'élargit (vers les bas canaux), avec également une augmentation de sa hauteur. Cette évolution du signal ne signifie cependant pas forcément que l'épaisseur de verre hydraté est plus importante aux fortes rugosités. En effet, cela est avant tout une conséquence de la géométrie tiltée utilisée pour l'expérience (figure II-16) qui contribue à la distribution d'énergie des protons détectés. Pour sortir du verre, ces derniers doivent traverser une quantité de matière qui dépend des dénivellations de surface plus importantes qui explique le signal plus important aux faibles énergies (bas canaux) et l'élargissement général du signal ERDA.

D'une manière plus quantitative, le dépouillement à l'aide du logiciel GABY a permis de déduire un profil en profondeur de l'hydrogène pour le polissage de 0,3 µm qui a été utilisé le plus souvent par la suite (figure III-7).



**Figure III-7 :** Profil en profondeur de l'hydrogène obtenu à l'aide du logiciel Gaby pour un verre sain au lanthane poli à 0,3 µm.

La simulation indique une profondeur d'hydratation d'environ 200 nm confirmant ainsi l'hypothèse d'une hydratation superficielle de ce verre (formation de groupements -OH et/ou H<sub>2</sub>O) par contact avec l'atmosphère ambiante, et influençant principalement la dureté dans les premières centaines de nanomètres (voir partie III-1-5). Le faisceau d'ions utilisé pour ces analyses a une section ≈ 100 μm × 100 μm, ce qui ne nous permet pas de dire s'il s'agit d'une hydratation homogène de la surface du verre ou si certains points sont particulièrement hydratés. Quoi qu'il en soit, la présence d'hydrogène en surface avant tout traitement d'altération aura son importance dans l'étude de l'hydratation liée à la lixiviation du verre. Précisons enfin que la technique utilisée pour mesurer les teneurs élémentaires des verres, à savoir le MEB-EDS concerne une épaisseur de l'ordre du micron. L'influence de la couche hydratée sur les compositions trouvées par cette technique a de ce fait été négligée.

### III-2-2 Compositions expérimentales et homogénéité des verres sains

Les compositions expérimentales des verres sains ont été mesurées par MEB-EDS sur des échantillons taillés dans le volume puis polis à 0,3 μm. Des phosphates YPO<sub>4</sub>, LaPO<sub>4</sub> et CePO<sub>4</sub> (aimablement fournis par J.M. Montel de Toulouse) ont été utilisés comme témoins afin de calibrer l'appareil. Dix mesures ont été effectuées par échantillon et seule la valeur moyenne est indiquée dans le tableau III-4. L'incertitude sur les teneurs élémentaires mesurées au MEB-EDS a été estimée à 1 % pour Si, Al, Y, La, Ce et 2 % pour O. Les écarts types entre les mesures pour chaque échantillon sont indiqués dans le tableau III-6.

Verre		% at. Si	% at. Al	% at. Y	% at. La	% at. Ce	% at. O
LaY1	Nominal	14,10	12,82	5,13	5,13	/	62,82
	MEB-EDS	14,60	13,10	5,50	5,40	/	61,40
LaY2	Nominal	15,78	8,94	6,84	5,26	/	63,18
	MEB-EDS	17,38	9,79	7,74	6,21	/	58,88
LaY3	Nominal	15,79	10,52	5,26	5,26	/	63,17
	MEB-EDS	17,10	11,30	5,90	5,90	/	59,80
CeY1	Nominal	15,79	10,52	5,26	/	5,26	63,17
	MEB-EDS	16,60	10,70	5,60	/	5,90	61,20
CeY2	Nominal	14,10	12,82	5,13	/	5,13	62,82
	MEB-EDS	14,70	13,10	5,50	/	5,50	61,20

**Tableau III-4 :** Compositions nominales et expérimentales des verres sains en % atomique (mesures au MEB-EDS)

A noter qu'une petite quantité de fer a été détectée dans les différents verres lors de l'analyse (< 1 % at.). Ce dernier peut provenir de la plaque en acier inoxydable sur laquelle a été effectuée la coulée lors de l'élaboration (voir partie II-1). L'influence de cet élément sur le comportement général du verre a été négligée par la suite. Ce fer n'a pas été inclus dans le calcul des pourcentages élémentaires. Ces derniers ont été calculés de telle sorte que la somme des teneurs en Al, Si, Ln, Y et O boucle à 100 % atomique (logiciel de dépouillement Idfix<sup>TM</sup>). Cela signifie qu'une variation importante dans la teneur d'un élément majeur du verre peut également influencer fortement les autres pourcentages élémentaires. C'est ce qui se produit dans notre cas pour l'oxygène dont les écarts par rapport à la valeur nominale sont les plus importants pour chacun des verres (voir tableau III-4). Afin de s'assurer que les teneurs relatives entre les autres éléments ne varient cependant pas trop, les rapport Al/Si et Al+Si/Y+Ln (Ln = La ou Ce), ont été calculés (tableau III-5).

Verre		Al/Si	Al+Si/Y+Ln
LaY1	Nominal	0,91	2,62
	Expérimental	0,90 ± 0,2	2,54 ± 0,5
LaY2	Nominal	0,56	2,04
	Expérimental	0,60 ± 0,3	1,94 ± 0,5
LaY3	Nominal	0,66	2,50
	Expérimental	0,66 ± 0,2	2,40 ± 0,5
CeY1	Nominal	0,66	2,50
	Expérimental	0,64 ± 0,2	2,37 ± 0,5
CeY2	Nominal	0,91	2,62
	Expérimental	0,89 ± 0,2	2,52 ± 0,5

**Tableau III-5 :** Rapports élémentaires nominaux et expérimentaux pour les verres sains.

Les rapports expérimentaux Al+Si/Y+Ln sont systématiquement décalés d'environ 0,1 par rapport aux nominaux. Il est possible que cet écart provienne de l'erreur liée à la déconvolution des pics d'émission X ou bien simplement à celle inhérente à la technique d'analyse elle-même (voir partie II-5-1). Les valeurs des rapports Al/Si sont quant à elles très proches de celles attendues. Ce bon accord général entre les rapports nominaux et expérimentaux confirme que les écarts mesurés pour les teneurs individuelles (tableau III-4) proviennent essentiellement de l'oxygène dont la teneur expérimentale s'est révélée nettement inférieure (jusqu'à 7 % en dessous) à celle attendue (voir tableau III-4).

Concernant l'homogénéité des verres, les valeurs des écarts types entre les mesures effectuées en différents points de la surface des échantillons sont indiquées dans le tableau III-6.

Verres	$\Delta Si$ %*	$\Delta Al$ %*	$\Delta Y$ %*	$\Delta La$ %*	$\Delta Ce$ %*	$\Delta O$ %*
LaY1	0,8	1,1	0,9	3,9	/	0,1
LaY2	0,6	0,7	0,5	0,8	/	0,2
LaY3	0,3	0,3	0,4	0,3	/	0,7
CeY1	1,6	0,3	0,6	/	2,0	0,2
CeY2	1,2	0,7	0,8	/	1,2	0,3

\* Ecart moyen des différentes valeurs mesurées à la valeur moyenne.

**Tableau III-6 :** Ecarts types entre les mesures au MEB-EDS pour chaque teneur élémentaire

Ces valeurs indiquent une bonne homogénéité des verres avec toutefois des écarts types plus faibles pour les éléments formateurs (Al et Si) par rapport aux éléments modificateurs (Y et terres rares). Il faut cependant préciser que la résolution latérale du faisceau d'électrons utilisé est d'environ 1  $\mu m$ . Cela signifie que des hétérogénéités de taille submicronique ne peuvent pas être mises en évidence par cette technique.

### III-3 Approche thermodynamique

Afin d'établir quelques prédictions en terme de tenue à l'altération de chacune des compositions de verres, les enthalpies libres d'hydratation ont été calculées ainsi que les enthalpies libres de formation. Pour ce faire, les enthalpies libres d'hydratation et de formation des composés constitutifs du verre (annexe III-1), à savoir  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , et  $Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Y$  ou  $Ce$ ) ont été pondérées par la fraction molaire correspondant à chaque composition. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III-7.

Verres*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CeO <sub>2</sub> )**	ΔG <sub>hydratation</sub> (kcal/mol)	ΔG <sub>formation</sub> (kcal/mol)
LaY1	55	25	10	10	-3,27	-283,95
LaY2	60	17	13	10	-2,76	-276,44
LaY3	60	20	10	10	-1,38	-274,70
CeY1	60 (54,6)	20 (18,2)	10 (9,1)	10 (18,2)	-2,12 (2,53)	-276,86 (-260,21)
CeY2	55 (50,0)	25 (22,7)	10 (9,1)	10 (18,2)	-2,78 (1,92)	-286,04 (-268,36)

\* Les calculs ont été effectués à partir des compositions nominales du tableau III-5

\*\* Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CeO<sub>2</sub> comportent respectivement du Ce(III) et du Ce(IV)

**Tableau III-7 : Pourcentages molaires et enthalpies libres d'hydratation et de formation des verres, calculés à partir des composés d'origine**

Ces calculs nous indiquent que parmi les verres au lanthane, le verre LaY3 présente la valeur d'enthalpie libre d'hydratation la moins négative, ce qui signifie qu'il s'agirait de la composition la plus durable dans l'eau d'un point de vue strictement thermodynamique. L'enthalpie libre de formation du verre LaY1 est la plus négative indiquant a priori une plus grande stabilité pour cette composition. Concernant les verres au cérium, deux calculs ont été effectués selon que l'on considère le cérium à la valence III (à priori la seule valence stable à la température d'élaboration des verres) ou la valence IV (initialement dans CeO<sub>2</sub>). Le 1<sup>er</sup> calcul a conduit à des valeurs de ΔG<sub>hydratation</sub> et ΔG<sub>formation</sub> comparables à celles obtenues pour les verres au lanthane, alors que le second calcul à partir de CeO<sub>2</sub> mène à des valeurs de ΔG<sub>formation</sub> et de ΔG<sub>hydratation</sub> respectivement plus élevées (valeurs moins négatives pour ΔG<sub>formation</sub> et positives pour ΔG<sub>hydratation</sub>). Cela indique que si le verre contenait du Ce(IV) initialement il serait beaucoup plus stable d'un point de vue thermodynamique et s'hydraterait bien moins. Cette conclusion concernant la durabilité dans l'eau est liée à la faible solubilité de CeO<sub>2</sub>, nous y reviendrons en détail dans le chapitre IV. Précisons que ces calculs restent très théoriques, ils ne tiennent compte que des enthalpies individuelles des composés d'origine et non des effets de couplages entre ces derniers tels qu'ils peuvent intervenir dans une matrice homogène complexe comme le verre. Ils ne décrivent pas non plus la dépendance vis à vis de paramètres extérieurs comme le pH par exemple. Néanmoins, ils s'inscrivent dans une logique basée sur la facilité de chacun des éléments à passer en solution après hydrolyse des liaisons M-O (M = Si, Al, Y, La ou Ce), ce qui, comme nous le verrons au chapitre IV, est un paramètre déterminant qui intervient grandement dans les mécanismes de dissolution de ce type de verre.

☛ Points à retenir des parties III-2 et III-3 :

- ❖ Les verres sains sont **hydratés sur environ 200 nm** (fine pellicule d'eau au contact de l'air ambiant probablement)
- ❖ Les **teneurs expérimentales en cations sont proches des teneurs nominales** alors que le **taux d'oxygène** s'est révélé **inférieur et fluctuant** par rapport à celui prédit pour chaque composition de verre.

- ❖ Le verre **LaY3** est le **moins susceptible de s'hydrater** d'un point de vue thermodynamique (valeur de  $\Delta G_{\text{hyd}}$  la moins négative), alors que le verre **LaY1** semble être le **plus stable** (valeur de  $\Delta G_{\text{form}}$  la plus négative).
- ❖ Les calculs thermodynamiques prédisent que les verres **CeYSiAlO** sont **plus durables** lorsque le **cérium est à la valence IV** (valeur de  $\Delta G_{\text{hyd}}$  positive).

### III-4 Caractérisation structurale

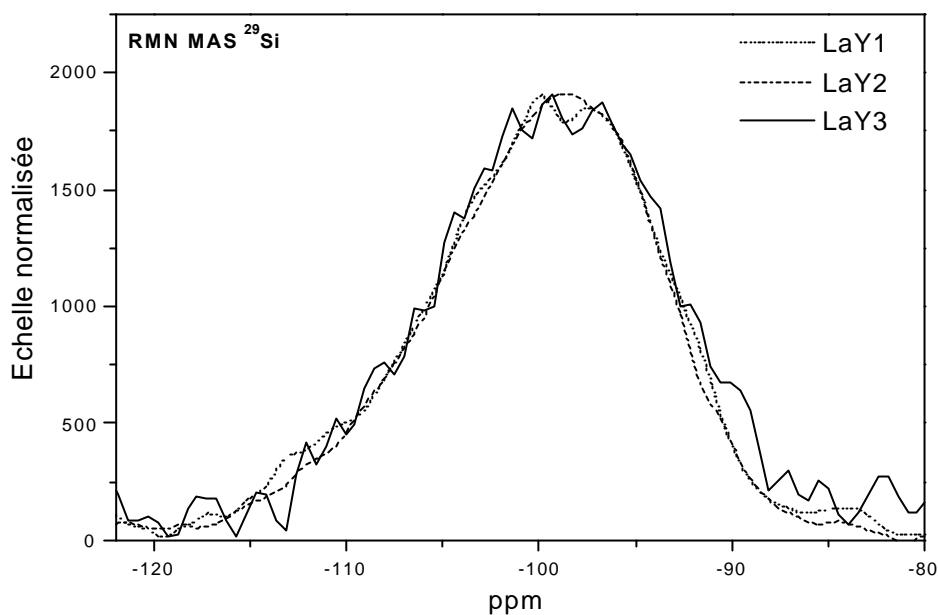
Les techniques mises en œuvre pour l'analyse structurale des verres sains sont la RMN du solide haute résolution ainsi que la spectrométrie Raman et RPE. Les informations récoltées dans cette sous-partie concernent principalement la réticulation du réseau silicaté (Raman et RMN), l'environnement de l'aluminium (RMN) et les éventuels centres paramagnétiques présents dans le verre (RPE). La complémentarité de ces techniques nous a semblé intéressante afin de pouvoir recouper les données obtenues. Cette étude nous permettra en outre de mieux comprendre les comportements du verre lors des traitements de lixiviation et/ou d'irradiation. A noter que nous nous sommes parfois heurtés à une absence de données dans la littérature qui a rendu délicate l'interprétation de certains signaux RPE.

#### III-4-1 Résonance magnétique nucléaire du solide haute résolution (RMN MAS)

La résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique a permis d'étudier les noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  pour les différentes compositions de verre au lanthane. A noter que l'acronyme anglophone MAS (« Magic Angle Spinning ») sera souvent utilisé par la suite pour désigner la rotation à l'angle magique. Comme il a été précisé dans la partie II-5-2, peu d'informations ont pu être déduites des spectres concernant les verres au cérium, en raison du paramagnétisme électronique de  $\text{Ce}^{3+}$  qui a contribué à élargir considérablement les raies.

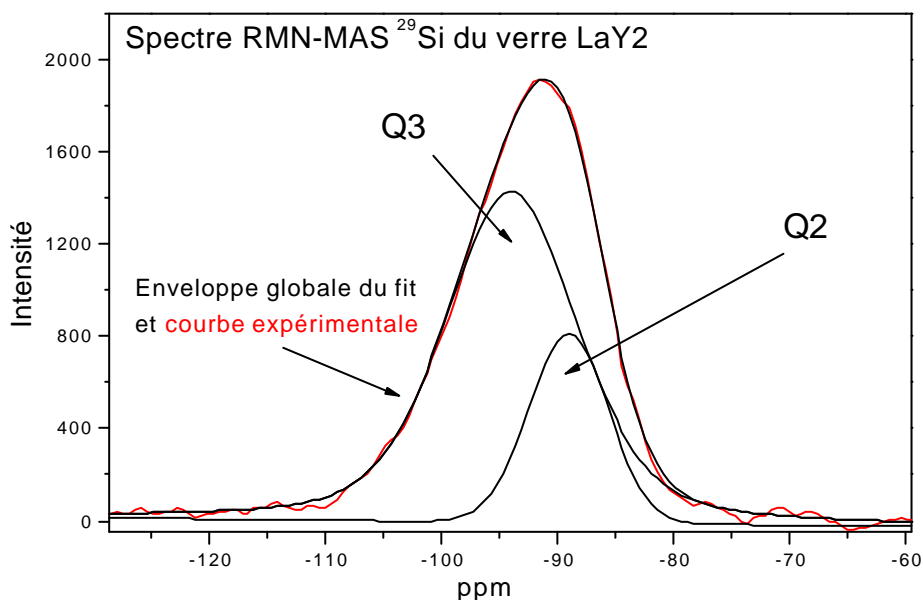
##### III-4-1-1 RMN MAS $^{29}\text{Si}$

Les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenus sur les verres au Lanthane sont représentés sur la figure III-8 pour les trois compositions de verres : LaY1, LaY2 et LaY3.



**Figure III-8 :** Spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  pour les trois verres au lanthane LaY1, 2, 3

Le signal du silicium se présente sous la forme d'une bande assez large (signal étalé sur environ 35 ppm) et très peu résolue. Il paraît délicat de mettre en évidence des différences notables entre les trois signaux étant donné le rapport signal/bruit parfois élevé. Néanmoins, la largeur globale ainsi que la gamme de déplacement chimique semble comparable pour les trois compositions de verre. La déconvolution du spectre obtenu pour l'un d'entre eux (verre LaY2) est représentée sur la figure III-9.

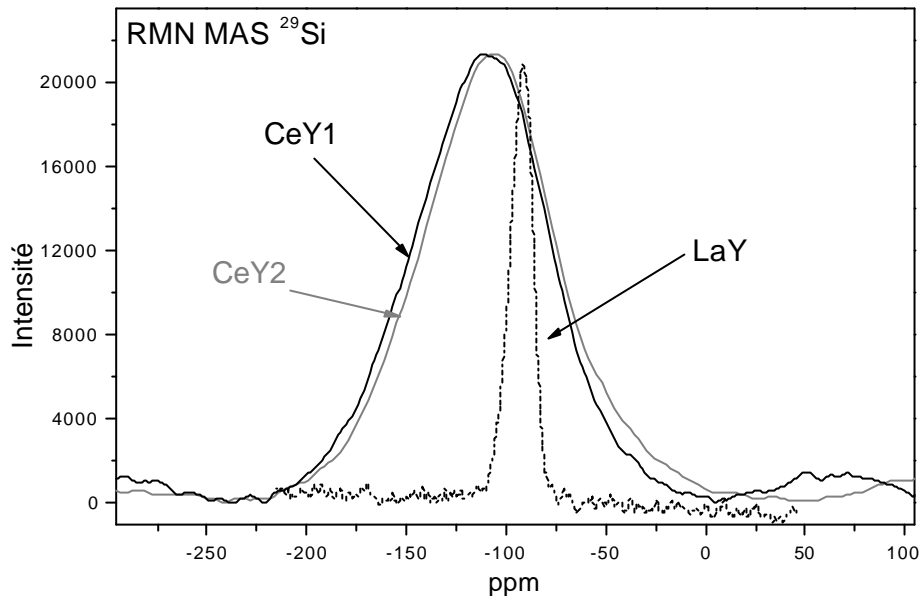


**Figure III-9 :** Déconvolution du spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  du verre LaY2

Le spectre est "fitté" à l'aide de deux composantes pouvant correspondre approximativement aux espèces Q2 et Q3 (gausso-lorentziennes centrées sur  $-89.1$  ppm et  $-94.6$  ppm respectivement). En réalité, on peut simplement dire que ces deux espèces sont prédominantes car il est probable que d'autres espèces (Q4 ou Q1) soient également présentes



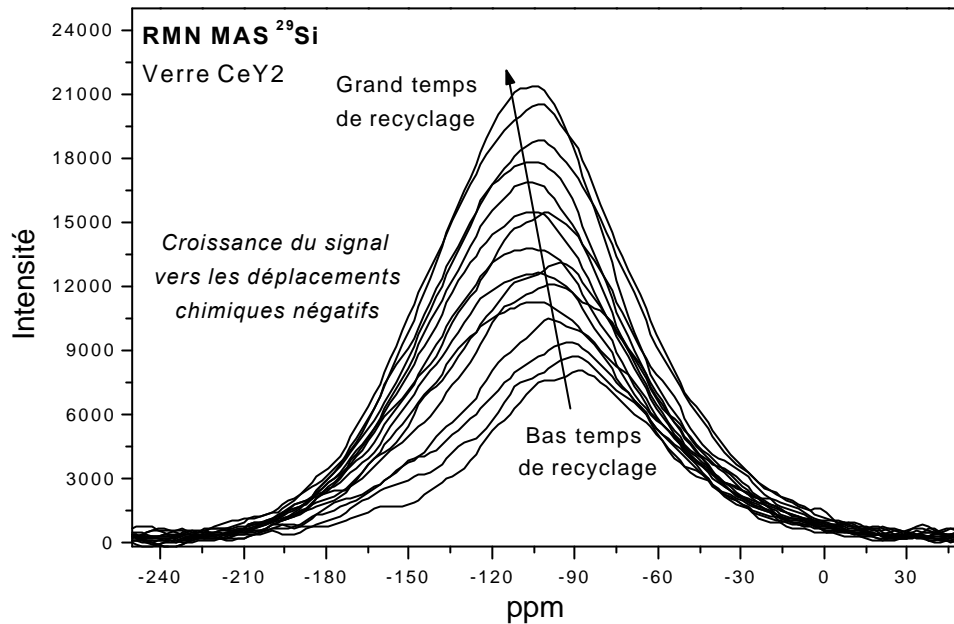
en quantité moindre. Cela confirme cependant la faible réticulation du réseau vitreux pour les verres au lanthane qui comportent un grand nombre d'oxygènes non-pontants comme indiqué dans la littérature [3, 5, 7, 16]. Concernant les verres au cérium, les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenus sont représentés sur la figure III-10. A titre de comparaison, le spectre du verre LaY2 figure également sur ce graphique.



**Figure III-10 :** Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  pour les verres au cérium et un verre au lanthane.

Le signal RMN du silicium pour les verres au cérium est de forme gaussienne et la gamme de déplacement chimique couverte est beaucoup plus importante que pour les verres au lanthane (signal étalé sur environ 200 ppm contre 35 ppm pour les verres LaY). Il paraît cependant vraisemblable que les espèces Q2 et Q3 soient prédominantes comme dans le cas du verre au lanthane. En effet, le cérium à la valence 3, présente des propriétés chimiques très similaires à  $\text{La}^{3+}$  (comme nous l'avons vu dans la partie I-3-1). Une comparaison entre le spectre du verre CeY1 et de CeY2 nous indique que, dans le second cas, le signal est légèrement décalé vers les ppm moins négatifs. Cela peut être le signe d'une contribution plus importante des espèces Q2 dans le cas du verre CeY2. Or, ce verre présente les rapports Al/Si et Al/Y+Ce les plus importants (forte teneur en Al). Cela suggère que l'augmentation de la teneur en Al conduit à une plus faible réticulation du réseau silicaté. Il convient néanmoins de rester prudent sur ce point étant donnée la largeur des signaux mis en jeu.

On s'attend à ce que les espèces Q2 aient un environnement plus riche en terres rares et en yttrium (zones moins réticulées). Or les ions  $\text{Ce}^{3+}$  étant des centres paramagnétiques, ils favorisent la relaxation des spins situés à proximité. Dans le cas des espèces Q2, la proximité d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  doit réduire le temps de retour à l'équilibre après excitation des noyaux de silicium correspondants. Afin de visualiser cet effet et de confirmer la présence de deux espèces silicatées (Q2 et Q3) au sein du verre au cérium, des spectres ont été acquis pour différents temps de recyclage (figure III-11).

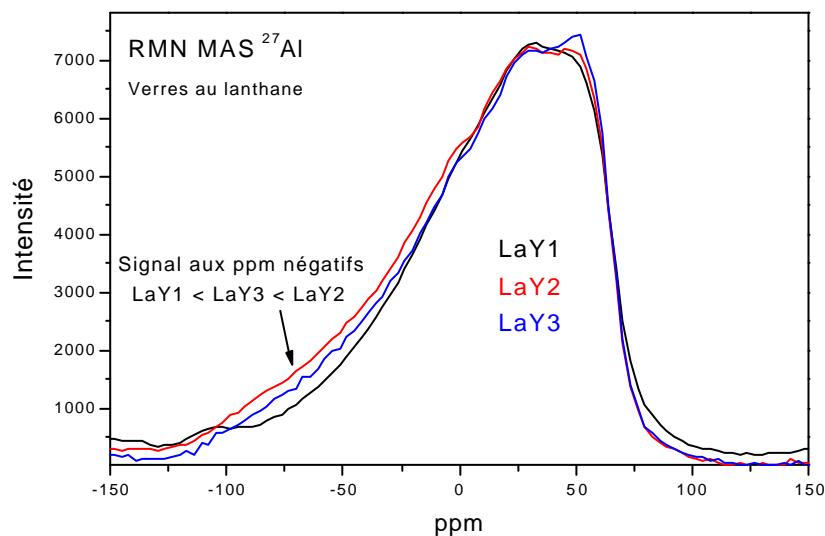


**Figure III-11 :** Spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  pour le verre CeY2 et différents temps de recyclage.

La contribution située dans la région des ppm très négatifs augmente avec le temps de recyclage (temps de relaxation plus long). Cela confirme qu'il s'agit d'espèces Q3 (moins d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans l'entourage), alors que la contribution observée pour de faibles temps de recyclage (-90 ppm environ) a plutôt pour origine les espèces Q2. Cette figure permet également de mieux se rendre compte de l'élargissement des contributions individuelles du signal (environ 60 ppm pour la contribution  $\approx$  Q2, pour le plus bas temps de recyclage).

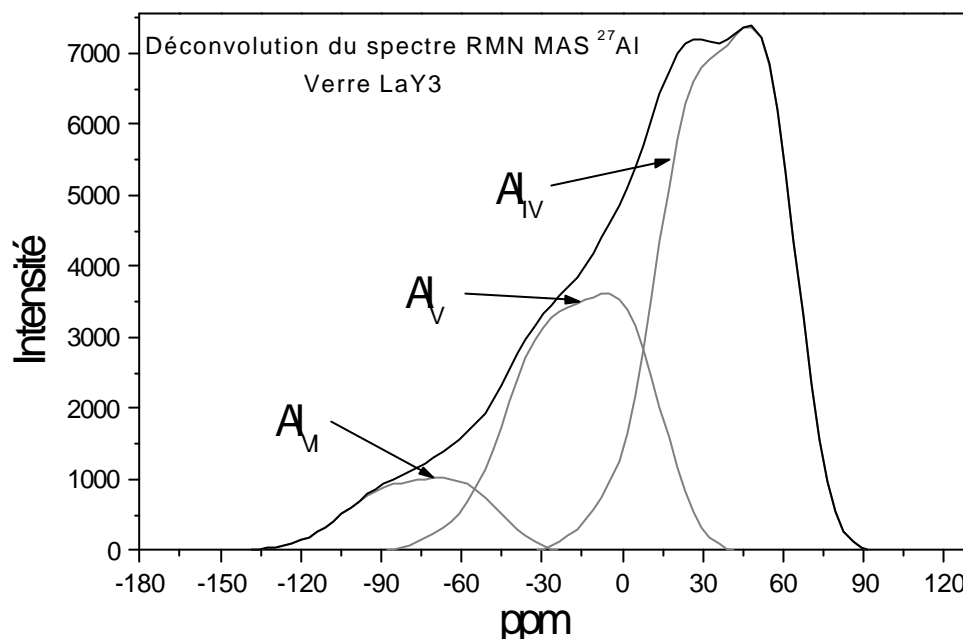
#### IV-4-1-2 RMN-MAS $^{27}\text{Al}$

Les spectres RMN-MAS de l'aluminium sont représentés dans la figure III-10 pour les trois verres au lanthane.



**Figure III-12 :** Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour les trois compositions de verres au lanthane.

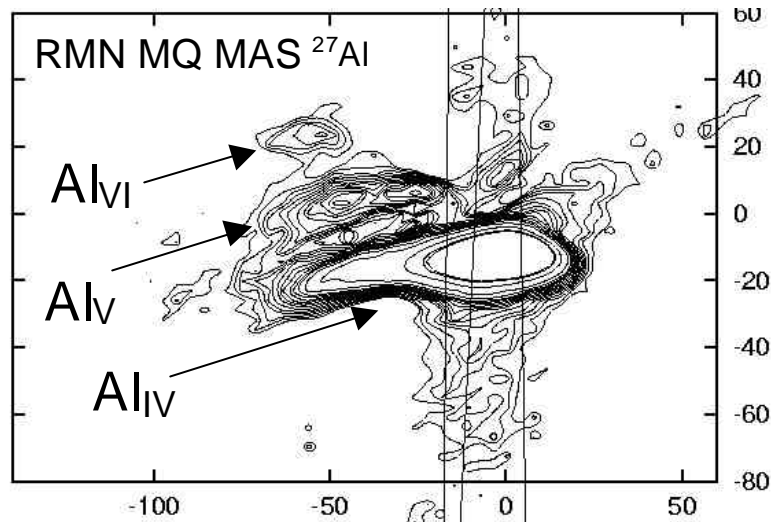
Le signal RMN de l'aluminium pour les trois verres au lanthane s'étale de -100 ppm à 100 ppm environ. Un flanc traînant est observé aux ppm négatifs donnant une forme dissymétrique au signal. Une différence d'intensité est observé entre 0 et -100 ppm selon la composition du verre (LaY1 < LaY2 < LaY3). Cette zone de déplacement chimique correspond aux espèces  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  (aluminium en coordinence 5 et 6), comme indiqué dans la partie I-3-3. Cependant il faut noter qu'il s'agit des spectres bruts comportant des bandes de rotation pouvant modifier l'enveloppe globale du signal et ainsi fausser les interprétations. La figure III-13 montre le résultat de la déconvolution du spectre du verre LaY3 après retrait de ces bandes de rotation (logiciel "dmfit" [17]).



**Figure III-13 :** Déconvolution d'un spectre RMN MAS  $^{27}Al$  pour le verre sain LaY3.

L'aluminium tétravalent est majoritaire comme cela avait également été montré dans la littérature pour d'autres verres de composition équivalente [3, 5]. Cette prédominance est notamment liée à l'atmosphère oxydante sous laquelle les verres ont été élaborés. Lin et al. ont par ailleurs montré que des verres CeYSiAlO élaborés cette fois-ci en atmosphère réductrice, donnaient lieu à une majorité d'unités  $Al_{VI}$  [18]. Le manque d'oxygène dans de telles conditions d'élaboration est responsable de la formation de ces espèces négativement chargées qui permettent la compensation de charges vis à vis des ions  $Ce^{3+}$ , même si ces espèces ne participent pas à la réticulation globale du réseau (contrairement à  $Al_{IV}$ ).

Afin de mieux visualiser les trois coordinences de l'aluminium, une expérience de RMN MQ-MAS a été réalisée sur le verre LaY1. La figure IV-14 représente le spectre en deux dimensions obtenu à l'aide du spectromètre de 500 MHz aimablement mis à disposition par le Service de Chimie Moléculaire du CEA Saclay (DSM/DRECAM/SCM) [19].



**Figure III-14 :** Spectre MQ-MAS  $^{27}\text{Al}$  réalisé sur le verre LaY1 (Spectromètre 500 MHz)

Les taches caractéristiques des sites  $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$  confirment que les trois unités sont présentes au sein du verre. La quantification n'a pas été réalisée sur ce spectre en deux dimensions qui n'a servi qu'à mieux séparer les trois coordinences. En revanche, les résultats des déconvolutions sur les spectres à une dimension (figure III-12) sont résumés dans le tableau III-8, pour chaque composition de verre au lanthane.

Glass sample	$\text{Al}_{\text{IV}}$ unit	$\text{Al}_{\text{V}}$ unit	$\text{Al}_{\text{VI}}$ unit
LaY1	Population : 59.0 % $\delta_{\text{iso}}$ : 71.7 ppm	Population : 31.6 % $\delta_{\text{iso}}$ : 21.7 ppm	Population : 9.4 % $\delta_{\text{iso}}$ : -38.5 ppm
LaY2	Population : 55.7 % $\delta_{\text{iso}}$ : 71.7 ppm	Population : 33.9 % $\delta_{\text{iso}}$ : 21.7 ppm	Population : 10.3 % $\delta_{\text{iso}}$ : -38.5 ppm
LaY3	Population : 58.8 % $\delta_{\text{iso}}$ : 71.7 ppm	Population : 32.1 % $\delta_{\text{iso}}$ : 21.7 ppm	Population : 9.1 % $\delta_{\text{iso}}$ : -38.5 ppm

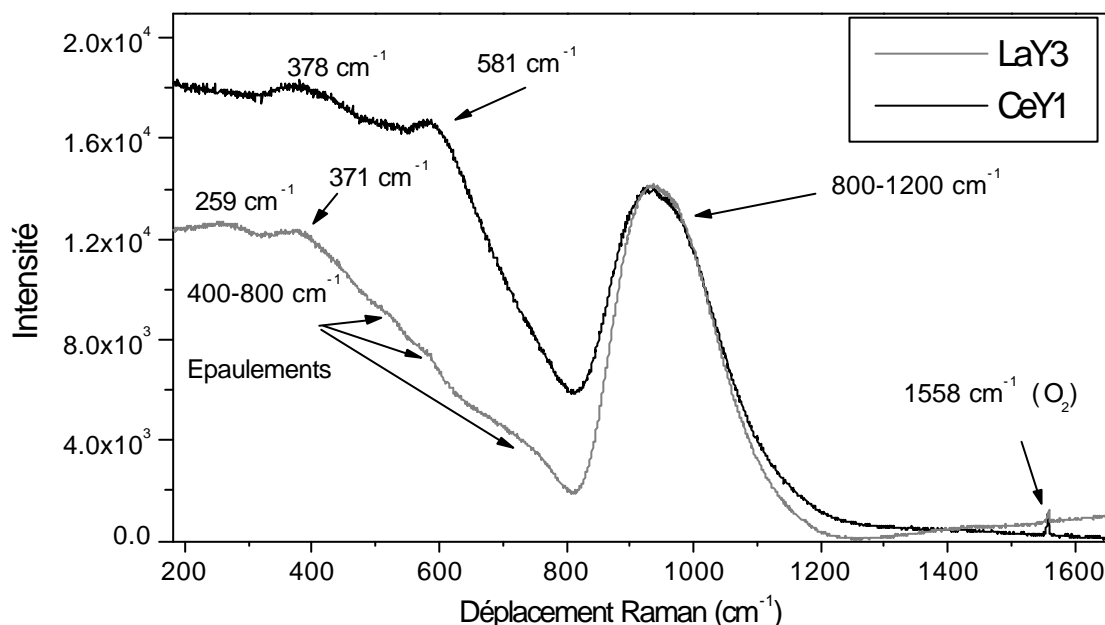
**Tableau III-8 :** Résultats de la déconvolution des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour les trois compositions de verres au lanthane.

Les valeurs des rapports  $\text{Al}_{\text{IV}}/\text{Al}_{\text{V}}+\text{Al}_{\text{VI}}$ , pour les trois verres LaY1, LaY2 et LaY3, sont respectivement : 1,44, 1,26 et 1,43. Les teneurs en  $\text{Al}_{\text{VI}}$  et  $\text{Al}_{\text{V}}$  augmentent quand les rapports élémentaires  $\text{Al}/\text{Si}$  et  $\text{Al}/\text{Y}+\text{La}$  diminuent (voir tableau III-4), ce qui concorde avec les résultats obtenus par Guillopé [3] sur des compositions de verres similaires. Cette corrélation n'est cependant pas linéaire, les rapports  $\text{Al}_{\text{IV}}/\text{Al}_{\text{V}}+\text{Al}_{\text{VI}}$  calculés pour les verres LaY1 et LaY3 étant très proches, malgré une teneur globale plus importante en aluminium pour le premier. Cela montre que les espèces  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$  sont formées lorsque les espèces tétracoordinées ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ) ne suffisent pas à compenser l'excès de charges positives apportées par les terres rares et l'yttrium trivalent. Ce résultat s'appuie sur l'étude menée par Sen [20] sur des verres  $\text{NdSiAlO}$ . Cet auteur a montré par EXAFS que les ions terres rares étaient préférentiellement entourés d'atomes d'aluminium au sein du réseau aluminosilicaté. Ces derniers améliorent en effet la répartition des ions trivalents au sein des verres silicatés en

réduisant la formation de clusters. La compensation de charge joue donc un rôle primordial dans l'homogénéité de ces verres et détermine également la répartition entre les trois coordinences de l'aluminium. Ainsi, les unités  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  doivent logiquement se trouver préférentiellement au voisinage des ions  $La^{3+}$  ( $Ce^{3+}$ ) et  $Y^{3+}$  au sein du verre. Il faut rappeler que ces deux espèces ne sont pas formatrices de réseau et contribuent à augmenter le désordre au sein du verre, contrairement à  $Al_V$  qui peut remplacer de manière isomorphe le silicium [5, 21]. Or, nous avons observé précédemment que le verre CeY2, analogue de LaY1, comportait, d'après la figure III-10 (RMN MAS  $^{29}Si$ ), plus d'oxygènes non pontants au sein du réseau silicaté que le verre CeY1 (le rapport Q2/Q3 augmente), analogue de LaY3. Si l'on fait l'hypothèse que les verres sains au cérium et au lanthane ont des structures comparables (analogie  $Ce^{3+}/La^{3+}$ ), cela signifie que la réticulation du réseau silicaté augmente avec l'augmentation du rapport global Al/Si. En outre, la valeur du rapport  $Al_{VI}/(Al_V+Al_{VI})$  est comparable pour les verres LaY1 et LaY3 (1,44 et 1,43). On peut donc penser que plus la teneur globale en Al augmente plus la quantité absolue de  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  au sein du verre augmente, réduisant ainsi la réticulation du réseau de par leur rôle non formateur. Il convient néanmoins de rester prudent sur ce raisonnement car comme nous allons le voir par la suite (par spectrométrie Raman), les verres au lanthane et au cérium présentent quelques différences structurales.

### III-4-2 Spectrométrie Raman

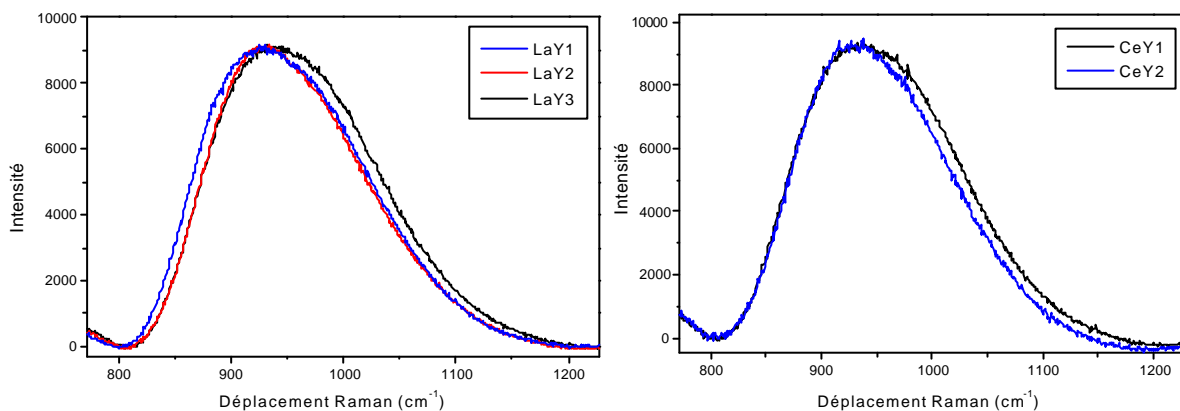
Les spectres Raman obtenus pour deux verres analogues au cérium et au lanthane (CeY1/LaY3) sont représentés dans la figure III-15.



**Figure III-15 :** Spectres Raman des verres de composition analogue LaY3 et CeY1

La bande large située entre 800 et 1200  $cm^{-1}$  correspond aux modes de vibration des atomes de silicium liés à un ou deux oxygènes non pontants (Q2 vers 950  $cm^{-1}$  et Q3 vers 1100  $cm^{-1}$ ) [22]. La faible résolution des spectres ne permet pas de séparer ces deux contributions tout comme c'était le cas pour les spectres RMN MAS  $^{29}Si$  (figures III-8 et III-9). Néanmoins la position globale de la bande permet de confirmer les résultats de RMN qui indiquaient une faible réticulation du réseau avec prédominance d'espèces Q2 et Q3. La

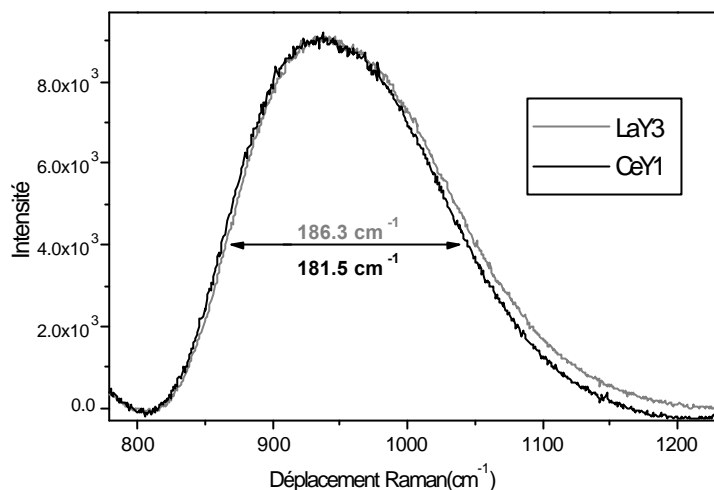
bande située à  $580\text{ cm}^{-1}$  pour le verre au cérium correspond aux vibrations des groupements Si-O-Si (modes stretching et bending), c'est à dire aux vibrations des liaisons entre deux silicium et un oxygène pontant. On remarque que dans le cas du verre au lanthane ce pic n'est pas réellement observé, avec seulement des épaulements difficiles à interpréter dans cette région du spectre (entre  $400$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ ). Cela pourrait indiquer un réseau moins réticulé dans le cas de ce verre mais la pente variable du fond sur lequel sont situés les deux spectres complique les comparaisons entre signaux. En effet, ces derniers se trouvent sur le flanc traînant de la raie Rayleigh (région Stokes) dont l'intensité et la forme peuvent varier d'un verre à l'autre. La bande à  $378\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations Y-O et Ln-O (Ln = La ou Ce) qui sont généralement observées de manière plus intense sur les spectres correspondant aux oxydes de lanthane, de cérium et d'yttrium [23-24]. Le pic caractéristique de l'oxygène moléculaire dissous dans le verre est situé à  $1558\text{ cm}^{-1}$ . Il sera plus particulièrement observé lors des expériences d'irradiations aux électrons qui peuvent donner lieu à la formation de molécules  $\text{O}_2$  par migration de certains éléments modificateurs comme nous le verrons. Dans un premier temps, nous avons porté notre attention plus particulièrement sur la bande de vibration des espèces Q2 et Q3 située entre  $800$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière constitue le signal le plus intense et a donné lieu aux différences les plus notables entre les différentes compositions de verres. Une soustraction du fond a été réalisée pour comparer l'allure de cette bande pour les verres au lanthane d'une part et les verres au cérium d'autre part (figure III-16).



**Figure III-16 :** Comparaison des spectres Raman (entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du fond pour les verres au lanthane (a) et au cérium (b).

Deux paramètres influencent la position et/ou la largeur de la bande de vibrations des (Q2,Q3) : d'une part, le rapport Q2/Q3 lui même influencé par la teneur en Y+Ln (Ln = La ou Ce) et d'autre part le rapport élémentaire Al/Si. Si l'on ne tient compte que du 1<sup>er</sup> point, on obtient le classement suivant en terme de degré de réticulation du réseau silicaté :  $\text{LaY3} > \text{LaY2} > \text{LaY1}$ . En réalité, l'interprétation est rendue plus complexe par la présence probable d'aluminium relié à un (ou deux) oxygène non pontant. En effet, ces liaisons présentent une constante de force inférieure à celle des liaisons analogues impliquant le silicium (voir tableau I-9). Cela se traduit par une fréquence de vibration (et un nombre d'ondes) plus faible qui contribue dans notre cas au déplacement général de la bande correspondant aux (Q2,Q3) vers les bas nombres d'ondes. Cela explique pourquoi le signal du verre LaY1 est décalé par rapport aux deux autres verres. Il est ainsi difficile de faire la part des choses entre la réticulation réelle du réseau silicaté et l'influence des liaisons  $\text{Al-O}^-$  (et  $\text{AlK O}^-$ ) dans le signal observé. Le même problème se pose pour les verres au cérium avec un nombre

probablement plus important de groupements  $\text{Al-O}^-$  et  $\text{Al} \llcorner \text{O}^-$  pour le verre CeY2 que pour le verre CeY1 (teneur en Al plus importante pour CeY2). Afin de déterminer plus précisément l'influence de la nature de la terre rare sur le rapport Q2/Q3, une comparaison a été effectuée entre un verre au lanthane (LaY3) et son analogue au cérium (CeY1). Les spectres ainsi superposés sont représentés dans la figure III-17.



**Figure III-17 :** Comparaison du signal Raman entre 800 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  (stretching des groupements Si-O-Si/Al-O-Al/Al-O-Si) pour les verres de composition analogue LaY3 et CeY1.

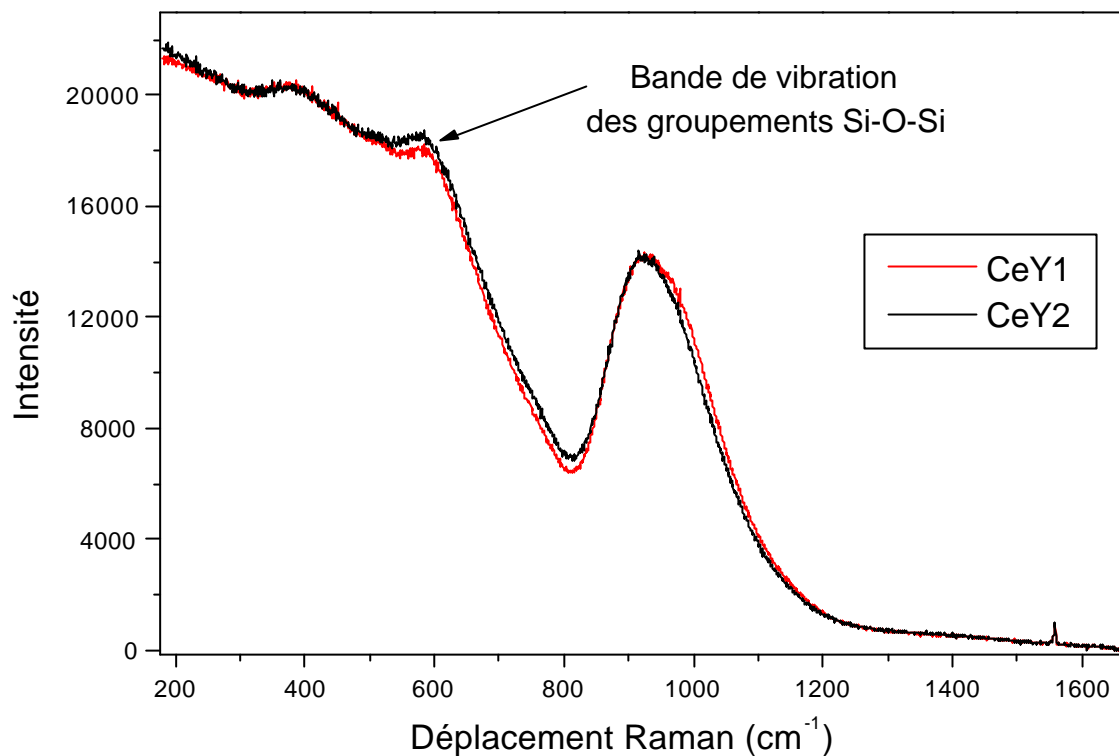
Il apparaît sur ces deux spectres que le signal correspondant au verre au cérium est décalé vers les bas nombres d'ondes et est moins large que celui du verre au lanthane. Cela peut signifier une moins grande réticulation de ce dernier (rapport Q2/Q3 supérieur pour CeY1), ainsi qu'une distribution moins importante entre les différentes espèces  $Q_i$  ( $i = 1$  à 4) présentes dans le verre. Rappelons que ces informations concernant le verre au cérium n'avaient pas pu être obtenues par RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  en raison du paramagnétisme électronique de  $\text{Ce}^{3+}$ . Il faut cependant préciser que l'électronégativité de la terre rare joue un rôle

important sur la vibration des groupements  $\equiv\text{Si-O}^-$  ( $\text{--- Ln}^{3+}$ ) et  $\text{Si} \llcorner \text{O}^-$  ( $\text{--- Ln}^{3+}$ ). En effet, une électronégativité importante réduit la force de la liaison  $\pi$  entre le silicium et l'oxygène chargé négativement et donc diminue la constante de force de cette dernière [25]. Comme la fréquence de vibration d'une liaison augmente avec la constante de force, plus

l'électronégativité de la terre rare est grande plus les liaisons  $\text{Si-O}^-$  et  $\text{Si} \llcorner \text{O}^-$  composant les groupements Q2 et Q3 voient leur fréquence de vibration diminuer [26]. Or le cérium possède une électronégativité légèrement supérieure au lanthane (voir tableau I-8 [27]) pouvant justifier un léger déplacement de la bande des Q2 et Q3 vers les faibles nombres d'ondes. Il demeure cependant peu probable que l'électronégativité du cérium soit seule responsable de cette différence entre les deux signaux. Cette dernière reste vraisemblablement liée à une différence de réticulation entre les réseaux silicatés du verre au lanthane et de celui au cérium, comme évoqué plus haut.

Nous avons également porté notre intérêt sur la bande de vibration des liaisons Si-O-Si située dans le cas des verres au cérium à  $\approx 581 \text{ cm}^{-1}$  (signal trop peu intense pour les verres au lanthane). Cette dernière dépend de la taille des anneaux silicatés (nombre moyen de -Si-O-Si

réticulés entre eux), ainsi que de l'angle moyen formé par ces groupements. La comparaison de cette région du spectre pour les deux verres CeY1 et CeY2 est représentée dans la figure III-18.



**Figure III-18 :** Comparaison des spectres Raman pour les verres CeY1 et CeY2.

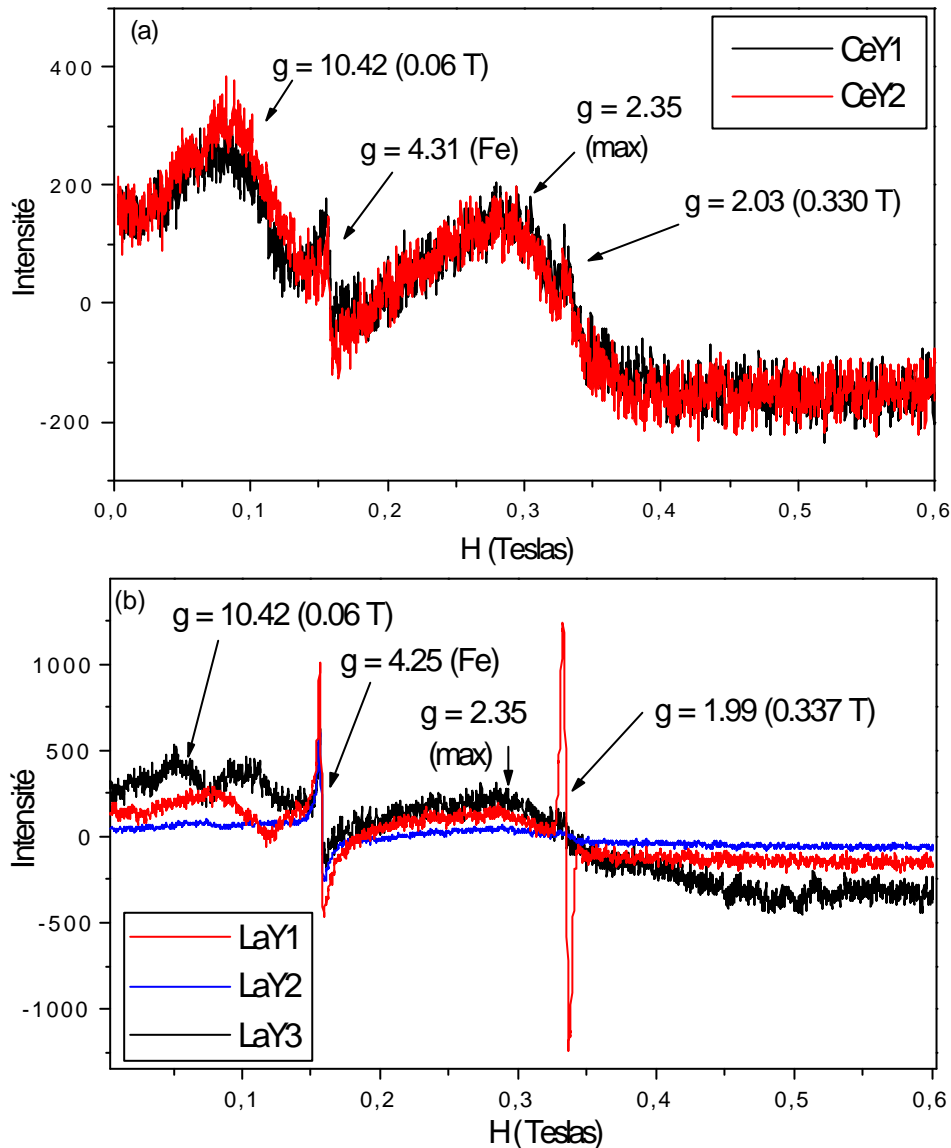
La pente du fond (flanc traînant de la raie Rayleigh) est comparable pour les deux spectres dans ce cas. La bande de vibration à  $581\text{ cm}^{-1}$  est plus large (élargissement vers les bas nombres d'ondes) et plus intense pour le verre CeY2. D'après Boizot et al., un déplacement de cette bande vers les nombres d'ondes élevés correspond à une diminution de l'angle moyen Si-O-Si et à une taille moyenne des anneaux  $\text{SiO}_4$  inférieure [28]. Cette étude qui portait sur des verres borosilicates alcalins (verre R7T7, compositions simplifiées à 4, 5 et 6 oxydes) a par ailleurs montré qu'un élargissement de cette bande était synonyme d'une plus grande dispersion angulaire (verre moins compact) [29-30]. Des travaux portant sur la silice vitreuse ont également permis de corrélérer cette dispersion angulaire avec la taille des anneaux  $\text{SiO}_4$  qui fournit une indication sur le degré de réticulation globale du réseau silicaté [31-32]. L'extrapolation de ces conclusions au cas des verres étudiés ici tend à indiquer que le verre CeY1 présente une distribution d'angles Si-O-Si plus réduite que le verre CeY2 (largeur de la bande moins importante) et que la taille moyenne des boucles  $\text{SiO}_4$  est plus petite pour le verre CeY1. Les valeurs de densité indiquées dans le tableau III-2 ne permettent cependant pas de confirmer que le verre CeY1 est plus compact (valeurs très similaires pour CeY1 et CeY2). La diminution de la taille des boucles  $\text{SiO}_4$  dans le cas des verres borosilicates alcalins a été observée et interprétée par Boizot et al. comme étant une conséquence de la migration et de la ségrégation du sodium consécutive à une irradiation externe aux électrons. Cette observation est intéressante car cela peut indiquer, dans notre cas, que le verre CeY1 présente des zones ségréguées en terres rares et/ou en yttrium. Cela pourrait par ailleurs être corrélé à la teneur moins importante en aluminium pour le verre CeY1 par rapport au verre CeY2 (voir tableau III-4). Comme nous l'avons vu, cet élément améliore la répartition des cations  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) et  $\text{Y}^{3+}$  au sein des verres silicatés en se plaçant à proximité de ces derniers pour



neutraliser l'excès de charges positives (Sen [20]). Les terres rares étant peu solubles dans la silice, une diminution de la teneur en aluminium conduit à la formation de clusters voir à une démixtion entre oxyde de terre rare et silice. Aucune zone de démixtion n'ayant été observée par MEB, on peut penser que si il y a ségrégation, celle ci s'effectue sur des zones de taille inférieure au micron (résolution latérale des analyses au MEB-EDS).

### III-4-3 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les spectres RPE obtenus pour les trois verres au lanthane d'une part et les deux verres au cérium d'autre part sont représentés dans la figure III-19.



**Figure III-19 :** Spectres RPE obtenus pour les trois verres sains au cérium (a) et les deux verres sains au lanthane (b)

Les expériences RPE se sont déroulées à la température ambiante et aucun signal caractéristique des ions  $Ce^{3+}$  n'a été observé. Cela concorde avec les conclusions de Bishay concernant un verre BaCeSiAlO analysé par RPE à différentes températures (300 K, 40 K et 5 K) [33-34]. En effet, cette étude indique que le signal propre aux ions  $Ce^{3+}$  paramagnétiques

n'apparaît qu'à des températures inférieures à 40 K et donne alors lieu à un signal large situé autour de  $g = 3,18$ . Ces analyses ont tout d'abord confirmé la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnétique dans le verre (voir partie III-2-2), avec un signal caractéristique situé à  $g \approx 4,3$  pour toutes les compositions de verre [35]. Dans le cas des verres CeY1 et CeY2 (figure III-19a), une résonance large apparaît entre 0,2 et 0,4 teslas ( $g_{\text{max}} = 2,35$  au maximum du signal dérivé). Cette dernière a été interprétée par Bishay comme étant caractéristique des électrons piégés sur des vacances d'oxygène à proximité des ions  $\text{Ce}^{3+}$ . De même, la résonance fine observée à  $g = 2,03$  sur la figure III-19a serait liée à la multivalence du cérium qui permet à cet élément de piéger des trous :  $\text{Ce}^{3+} + \square = \text{Ce}^{4+}$  [1, 33-34]. Pour les verres au lanthane, les mêmes conclusions peuvent être faites concernant les signaux à  $g_{\text{max}} = 2,35$  ( $e^-$  piégé sur vacance d'oxygène) et  $g = 4,25$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Par contre, le signal observé pour le verre LaY1 à  $g = 1,99$  est assez énigmatique (figure III-19b). Il pourrait être lié à la présence de  $\text{La}^{2+}$  qui est pourtant un degré d'oxydation instable. En outre, la présence de ce centre paramagnétique semble dépendante de la composition du verre puisqu'aucun signal comparable n'est observé pour les deux autres verres au lanthane. A ce stade de l'étude, il n'est pas possible de trancher entre cette hypothèse et la présence toujours possible d'un autre élément paramagnétique présent sous forme de trace (impureté dans les oxydes d'origines). Nous reviendrons cependant sur ces différentes interprétations dans le chapitre V au moment d'étudier l'influence des irradiations externes aux électrons sur la création de défauts au sein du verre. Enfin, notons qu'un autre signal assez faible à  $g \approx 10,4$  a été observé aussi bien pour les verres au lanthane qu'au cérium sans toutefois pouvoir être interprété.

#### ☉ Points à retenir de la partie III-4 :

- Les espèces **Q2 et Q3 sont prédominantes** dans les verres LaYSiAlO et CeYSiAlO, ainsi que les unités **Al<sub>IV</sub>** même si de l'aluminium penta- et hexa-coordonné est également présent.
- La teneur en **Al<sub>V</sub>** et **Al<sub>VI</sub>** **augmente** lorsque les rapports **Al/Si** et **Al+Si/La+Y** **diminuent**.
- Plusieurs centres paramagnétiques ont été identifiés, notamment liés au piégeage **d'électrons sur des vacances d'oxygène** ( $g = 2,35$ ) et de **trous sur des ions  $\text{Ce}^{3+}$**  ( $g = 2,03$ ).
- Un **centre paramagnétique énigmatique** est observé dans le cas du **verre LaY1 à  $g = 1,99$** , peut-être lié à un électron ou un trou piégé sur le lanthane ou sur une impureté.

## Conclusions

La faisabilité de l'élaboration d'une quantité importante de verre LnYSiAlO (Ln = La ou Ce) sous atmosphère ambiante en creuset de platine a été démontrée. Le verre obtenu possède une bonne homogénéité et des compositions proches des compositions initialement calculées avec cependant un taux d'oxygène peu reproductible. Il présente également une bonne tenue mécanique (peu de fissures et de bulles) et n'a donné lieu à aucune démixtion ni cristallinité. En revanche dans le cas des verres au lanthane, une couche d'hydratation d'environ 200 nm est susceptible de se former à la surface sous atmosphère ambiante (hygroscopie de certains composants  $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

La caractérisation structurale a confirmé la prédominance d'espèces Q2 et Q3 signe du désordre apporté par les atomes de terres rares et d'yttrium qui jouent le rôle de modificateurs au sein du réseau. Concernant l'aluminium, la coordinence IV est majoritaire même si la

teneur en espèces  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  augmente avec la teneur en Y+Ln. Ces deux dernières espèces sont formées lorsque l'aluminium tétravalent ne suffit pas à compenser l'excès de charges lié à la présence des cations  $La^{3+}$  ( $Ce^{3+}$ ) et  $Y^{3+}$ . La hausse du nombre d'unités  $Al_V$  et  $Al_{VI}$  non formatrices de réseau semble par ailleurs diminuer la réticulation du réseau silicaté (hausse du rapport Q2/Q3). D'une manière plus générale, les verres au cérium semblent moins réticulés que les verres au lanthane pour des compositions analogues (rapport Q2/Q3 plus important pour les verres CeY). Enfin, l'angle moyen des liaisons Si-O-Si est moins important pour le verre CeY1 que pour le verre CeY2. Cela peut être le signe d'une légère ségrégation des terres rares (et/ou de Y) dans le cas du verre CeY1, peut-être liée à la plus faible teneur en Al de ce dernier.

Plusieurs centres paramagnétiques ont été mis en évidence au sein des verres. En particulier, pour le verre au cérium, les signaux caractéristiques des électrons piégés sur des vacances d'oxygène à proximité des ions  $Ce^{3+}$ , ainsi que ceux venant de trous piégés sur  $Ce^{3+}$ , ont été observés. Un signal important dans le cas du verre LaY1 pourrait quand à lui être lié à la présence de  $La^{2+}$  pourtant instable. Il sera intéressant de comparer les spectres RPE obtenus ici avec ceux obtenus après irradiation aux électrons des verres. Ce traitement étant susceptible de modifier la quantité de défauts paramagnétiques, voir d'en créer de nouveaux.

## Références

- [1] A. Bishay, *J. Non-Cryst. Solids* 3, p. 54-114 (1970)
- [2] CRC Handbook of Chemistry and Physics 75<sup>th</sup> Edition, Editor in Chief David R. Lide (1994-1995)
- [3] S. Guillopé, Thèse de Doctorat, Université de Renne 1 (1999)
- [4] M. Ohashi, K. Nakamura, K. Hirao, S. Kankazi and S. Hampshire, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1) p.71 (1995)
- [5] J.E. Shelby, and J.T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, (1) 39-42 (1990)
- [6] J.E. Shelby, S.M. Milton, C.E. Lord and M.R. Tuzzolo, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 33, N°3, p.93-98 (1992)
- [7] J.T. Kohli and J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 32, N°3, p.109-114 (1991)
- [8] R. Ramesh, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, p.1933 (1997)
- [9] A. Makishima, M. Kobayashi and T. Shimohira, *Comm. Of the Am. Ceram. Soc.*, C210 (1982)
- [10] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Editions Masson (1982)
- [11] N. Jacquet Francillon, *Les verres dans les stockages*, DCC, Rapport CEA-R-5656, (1994)
- [12] M.J. Hyatt and D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 70, [10] C283-C287 (1987)
- [13] J.T. Kohli et J.E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 32, N°2, p.67 (1991)
- [14] A. Abbas, Thèse de Doctorat, Université Paris 7 (2001)
- [15] A. Abbas, Y. Serruys, D. Ghaleb, J.M. Delaye, B. Boizot, B. Reynard and G. Calas, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 166-167, 445-450 (2000)
- [16] J.T Kohli, J.E. Shelby et J.S. Frye, *Phys. And Chemistry of Glasses* Vol. 33, N°3 (1992)
- [17] dmfit" program : D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, J-O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, "Modelling one and two-dimensional Solid State NMR spectra.", *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40 70-76 (2002).
- [18] S-L Lin, C-S. Hwang, *J. Non-Cryst. Solids* 202, p.61-67 (1996)
- [19] Site internet du Service de Chimie Moléculaire (CEA Saclay): <http://www-drecam.cea.fr/scm>
- [20] S. Sen, *J. Non Cryst. Solids* 261, 226-236 (2000)
- [21] E. Vernaz, *Mater. Res. Soc.* 257, 37 (1992)
- [22] D. M. Kroll and B.M.J. Smets, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 25 N°5 (1984)
- [23] W.B. White and V.G. Keramidas, *Spectrochim. Acta*, 28A, 501 (1972)
- [24] S.I. Boldish and W.B. White, *Spectrochim. Acta*, 35A, 1235 (1979)
- [25] W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.* (9), 1372 (1969)
- [26] G.B. Rouse, P.J. Miller and W.M. Risen, *J. Non-Cryst. Solids* 28, 193 (1978)
- [27] L. Pauling, *The chemical bond*, Cornell University Press (1967)
- [28] B. Boizot, G. Petite, D.Ghaleb, G. Reynard, G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids*. vol.243, N°2-3, p.268-72 (1999)
- [29] W. Primak and E. Edwards, *Phys. Rev.* 128 (6), p.2580 (1962)
- [30] C.B. Norris and E.P. Eernisse, *J. Appl. Phys.* 45 (9), p.3876 (1974)
- [31] J.A. Ruller and E.J. Friebele, *J. Non-Cryst. Solids*, 136, p.163 (1991)
- [32] R.A.B. Devine, R. Dupree, I. Farnan and J.J. Capponi, *Phys. Rev. B* 35 (5), p.2560 (1987)
- [33] A. Bishay, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 15, N°4, p.109-12, part.1 (1974)
- [34] A. Bishay, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 18, N°1, p. 24-26, part.2 (1977)
- [35] R. Aasa, *J. Chem. Phys.* 52 p.3019 (1970)

## **Liste des annexes au chapitre III**

**Annexe III-1** : Enthalpies libres d'hydratation et de formation des oxydes simples ( $\text{MO}_2$  et  $\text{M}'_2\text{O}_3$ , avec  $\text{M} = \text{Si, Ce}$  et  $\text{M}' = \text{La, Y, Al}$ )

# **Chapitre IV**

Durabilité chimique  
des verres  $\text{LaYSiAlO}$  et  $\text{CeYSiAlO}$



Ce chapitre s'articule autour de deux parties principales : d'une part, l'étude des vitesses initiales de dissolution pour les différentes compositions de verre (partie IV-1), d'autre part l'influence du pH sur leur comportement général à l'altération (partie IV-2). L'objectif est ici de mieux comprendre les mécanismes et la cinétique de dissolution intervenant pour cette famille de verre. Des études récentes ont en effet montré que ces derniers présentaient une durabilité chimique exceptionnelle, très probablement corrélée à leur forte teneur en terres rares trivalentes [1-4]. Le rôle joué par ces dernières reste cependant mal connu, notamment lorsque le pH du milieu lixiviant varie. La substitution du lanthane par du cérium est également susceptible de modifier considérablement le comportement du verre à l'altération, comme nous allons le voir dans le cas des verres CeYSiAlO qui ont été comparés aux verres LaYSiAlO tout au long de ce travail.

## **IV-1 Vitesses initiales de dissolution**

Les vitesses initiales de dissolution ( $V_0$ ) des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO ont été étudiées au moyen de deux types d'altération : des altérations dynamiques en Soxhlet (partie IV-1-1) et des altérations statiques en container Téflon à faible rapport S/V (partie IV-1-2). Le premier mode a parfois conduit à des teneurs en solution très faibles en raison notamment du volume important de lixiviat nécessaire à ce type d'expérience ( $V > 150$  ml). Cet inconvénient est venu s'ajouter à la bonne durabilité chimique générale de ces verres qui entraîne de faibles relâchements en solution. Cela a posé problème notamment dans le cas du silicium qui a été dosé par spectrophotométrie avec une limite de détection (L.D) de 0.1 ppm (L.D. = 0.02 ppb en ICP MS). La faible sensibilité de cette technique a conduit à envisager des lixiviations statiques en containers Téflon avec de plus petits volumes de lixiviat et en se plaçant à faible rapport S/V ( $\approx 0.06$  cm<sup>-1</sup>). On se rapproche ainsi au mieux des conditions initiales de dissolution même si dans ce cas, aucun flux n'est imposé à la solution lixiviante. Ces derniers tests ont permis de disposer de teneurs en Si plus importantes qui ont pu être corrélées aux résultats obtenus en Soxhlet. Concernant la caractérisation des verres lixiviés en mode dynamique (partie IV-1-3), l'imagerie en électrons secondaires a permis dans un premier temps d'étudier la morphologie de surface des échantillons. Dans un second temps, l'analyse en émission X (MEB-EDS) a été utilisée pour identifier les modifications de la composition superficielle par rapport aux verres initiaux. Dans le cas des verres au cérium, une analyse XPS a également été conduite afin d'identifier le degré d'oxydation de la terre rare après altération.

### **IV-1-1 Lixiviations en mode dynamique**

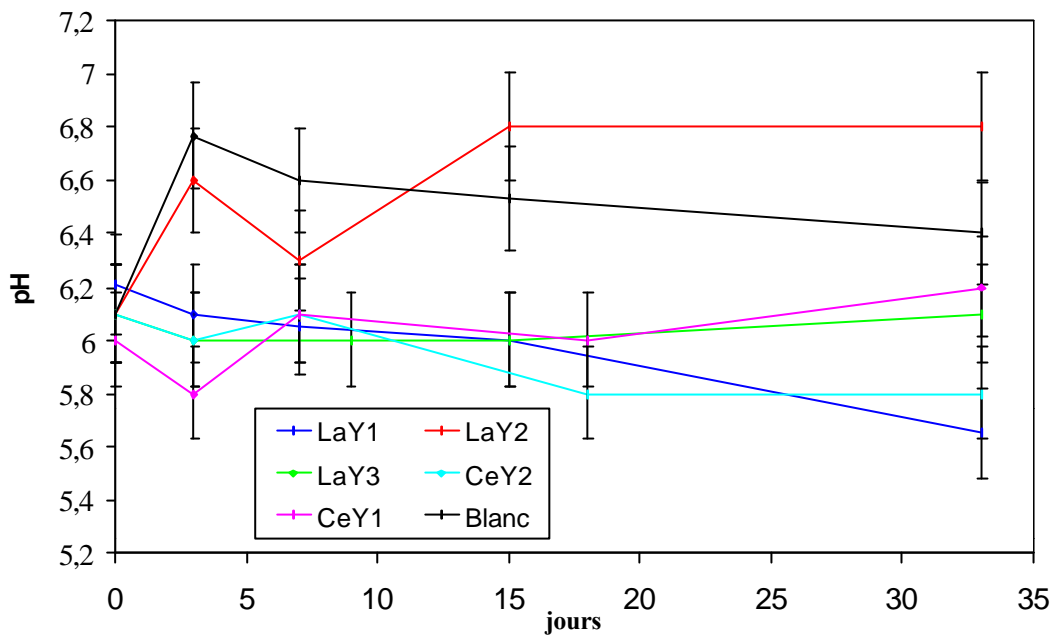
Cette sous-partie concerne exclusivement l'analyse des lixiviats et se divise en quatre sections : l'évolution du pH du lixiviat en fonction du temps, les relâchements élémentaires (Al, Y, La et Ce d'une part ; Si d'autre part), et enfin la discussion basée sur la solubilité des différents composants du verre. Les relâchements en silicium ont été traités séparément en raison de la faible sensibilité de la spectrophotométrie par rapport à l'ICP-MS, ce qui entraîne une incertitude plus importante sur les concentrations trouvées en solution pour cet élément.

#### **IV-1-1-1 Evolution du pH en fonction du temps**

Les lixiviations dynamiques ont été réalisées sur des monolithes de verre polis à 0,3  $\mu\text{m}$  et d'aire géométrique égale à 250 mm<sup>2</sup>. Le volume total de la solution lixiviante (eau bidistillée) est de 150 ml, et son pH initial est compris entre 6,0 et 6,2. Des prélèvements de solution ont été effectués à échéances de temps régulières dans le ballon de chauffage et ont



donné lieu à des mesures de pH (et de concentrations). La figure IV-1 représente les valeurs de pH mesurées sur ces aliquotes en fonction du temps pour chaque composition de verre altéré.



**Figure IV-1 :** Evolution du pH des lixiviats de 0 à 33 jours pour les différentes compositions de verres altérés en mode dynamique

Les valeurs de pH mesurées au cours de ces expériences varient entre 5,6 et 7,0 pour les cinq compositions de verres lixiviés. Elles sont très proches de celles relevées pour le blanc qui correspond à une lixiviation à vide (sans échantillon dans la nacelle de reflux). Précisons que ces lixiviations en Soxhlet sont effectuées sous atmosphère ambiante (système ouvert à l'extrémité de la colonne de refroidissement), et que la présence de  $\text{CO}_2$  dans l'air explique très probablement que le pH reste légèrement acide. En effet, l'équilibre entre le dioxyde de carbone et l'eau conduit à la formation d'acide carbonique en solution :  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ . Cet équilibre est vraisemblablement prédominant par rapport à l'effet des échanges protoniques susceptibles de se produire entre le verre et la solution. Si ces derniers avaient été suffisamment importants, on aurait cependant pu observer une augmentation notable du pH consécutive à la consommation de protons par le verre telle qu'elle a été décrite dans le cas du verre R7T7 [5-9]. En effet, pour les verres borosilicates alcalins, l'interdiffusion entre les protons de la solution et les ions alcalins (et alcalino-terreux) conduit à la formation de groupements silanol ( $\text{Si-OH}$ ) selon la réaction :  $\equiv\text{Si-O}^- \text{Na}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \equiv\text{Si-OH}$ . Dans notre cas, en revanche, les terres rares et l'yttrium trivalents ne peuvent pas être considérés comme des modificateurs classiques de type alcalin ou alcalino-terreux (voir la partie I-2-1). Leur mobilité réduite au sein du verre ainsi que leur solubilité moindre conduit vraisemblablement à une interdiffusion relativement faible. Remarquons toutefois que si un tel échange intervient dans les premiers instants de la lixiviation (conditions les plus éloignées de la saturation possible), il doit donner lieu à la consommation de trois protons par le verre pour un ion  $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  relâché (formation de trois groupements silanol ou "aluminol" en surface du verre). Nous reviendrons plus loin sur cette approche qui est à la base de certains modèles de dissolution trouvés dans la littérature, mais qui s'applique mieux aux lixiviations menées en milieu acide dans le cas des verres étudiés ici.

#### IV-1-1-2 Relâchements en solution des éléments Al, Y, La et Ce

Les teneurs totales en Al, Y, La et Ce mesurées en solution après 1 mois de lixiviation ont permis de calculer les vitesses initiales de passage en solution correspondant à chacun de ces éléments (tableau IV-1), selon la relation :  $V_0(i) = PMN_i / \text{nombre de jours de lixiviation}$ , avec  $i = \text{Al, Y, La ou Ce}$ . Précisons que le ballon contenant le lixiviat a été acidifié avant d'effectuer les prélèvements, ceci afin de récupérer les produits secondaires adsorbés sur les parois ou décantés au fond du récipient. A titre de comparaison, les vitesses calculées à partir des prélèvements effectués sans acidification préalable du ballon sont également indiquées (fractions élémentaires passées en solution + colloïdes et particules en suspension).

Verre	$V_0(\text{Al})^*$ $\text{g/m}^2/\text{j} \times 10^2$		$V_0(\text{Y})^*$ $\text{g/m}^2/\text{j} \times 10^3$		$V_0(\text{La})^*$ $\text{g/m}^2/\text{j} \times 10^3$		$V_0(\text{Ce})^*$ $\text{g/m}^2/\text{j} \times 10^3$	
	Solution acidifiée	Solution Non acidifiée	Solution acidifiée	Solution Non acidifiée	Solution acidifiée	Solution Non acidifiée	Solution acidifiée	Solution Non acidifiée
LaY1	0,84	0,01	2,89	0,45	7,41	0,95	/	/
LaY2	1,15	0,06	9,68	0,24	10,38	0,54	/	/
LaY3	1,19	0,02	3,93	1,57	5,05	1,71	/	/
CeY1	2,10	0,04	0,38	< 0,01	/	/	0,01	< 0,01
CeY2	0,92	0,03	< 0,01	< 0,01	/	/	< 0,01	< 0,01

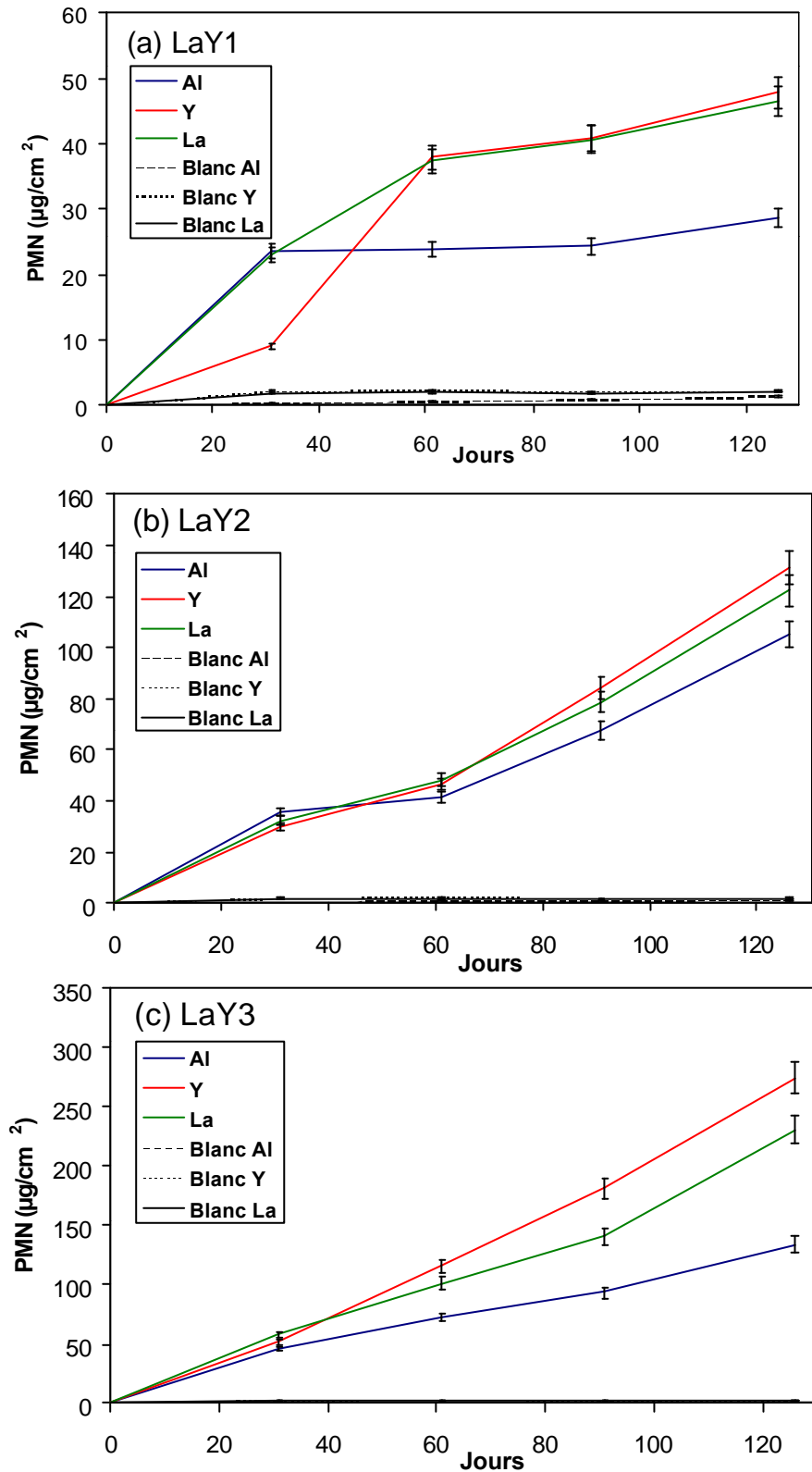
\* Incertitude sur les mesures estimée à  $\pm 10\%$

**Tableau IV-1 :** Vitesses initiales de dissolution calculées à partir des relâchements mesurés en solution après 1 mois de lixiviation dynamique à 100°C.

Les verres LaY1 et LaY3 présentent des valeurs de  $V_0(\text{Y})$  et  $V_0(\text{La})$  comparables après acidification. Cette observation signifie que la teneur en aluminium légèrement plus important au sein du verre LaY1 (voir tableau III-5) influence peu les vitesses de relâchement en solution de Y et La, qui sont par ailleurs maximales pour le verre LaY2. En revanche, cela semble jouer un rôle important sur le relâchement de l'aluminium lui-même car LaY1 présente la vitesse  $V_0(\text{Al})$  la plus faible. Il est possible qu'un enrichissement en Al à la surface du verre soit à l'origine de cette différence dans les vitesses de relâchement (passivation du verre). La teneur en aluminium serait ainsi un des paramètres susceptibles de jouer un rôle important sur la durabilité chimique des verres LaYSiAlO.

Dans le cas des verres au cérium, les relâchements en Y et Ce mesurés en solution se sont avérés inférieurs aux relâchements mesurés pour les verres au lanthane d'une manière générale ( $V_0(\text{Y})$  et  $V_0(\text{Ce})$  plus faibles pour CeY1 et CeY2). Les valeurs de  $V_0(\text{Al})$  se sont par contre révélées comparables pour les verres CeY et LaY. Il semble par ailleurs que le verre CeY2 soit plus durable que le verre CeY1, même s'il est difficile de trancher concernant l'élément cérium dont les teneurs en solution se sont avérées inférieures à la limite de détection de l'ICP-MS.

Des lixiviations ont également été menées sur des échelles de temps plus longues pour les trois verres au lanthane. Des prélèvements effectués après 1, 2, 3 et 4 mois d'altération (avec acidification préalable du ballon de chauffage) ont conduit à l'obtention de courbes,  $PMN_i = f(\text{temps})$  (avec  $i = \text{Al, Y et La}$ ), représentées dans la figure IV-2. L'objectif de ces expériences est de déterminer si la dissolution des verres au lanthane se révèle congruente (relâchements linéaires en fonction du temps) ou sélective à longue échéance (inflexion des courbes avec le temps).



**Figure IV-2 :** Pertes de masses normalisées de 1 à 4 mois de lixiviation pour les verres LaY1 (a), LaY2 (b) et LaY3 (c) ; prélèvements effectués après acidification du ballon de chauffage.

L'aluminium est l'élément le moins relâché en solution pour des durées de lixiviation supérieures à 1 mois. L'yttrium et le lanthane présentent eux des valeurs de pertes de masse normalisées assez similaires, ce qui provient de leurs propriétés chimiques analogues (voir

partie I-3-1). D'une manière plus générale, le verre qui présente les relâchements les plus faibles dans ces conditions d'altération est le verre LaY1, alors que le verre LaY3 semble être le moins durable des trois (valeurs de  $PMN_{Al}$ ,  $PMN_Y$  et  $PMN_{La}$  les plus importantes). On observe dans le cas du verre LaY1 la présence d'un plateau très marqué (notamment pour  $PMN_{Al}$ ) entre 60 et 120 jours de lixiviation (figure IV-2a). Ce ralentissement de la vitesse de relâchement en Al (mais aussi en Y et La) peut être dû à la formation d'une couche protectrice en surface du verre. Cette dernière se formerait donc malgré les conditions de renouvellement permanent de la solution dans la nacelle de reflux, en raison de l'accumulation en surface d'un élément très insoluble au pH de la solution ( $5 < pH < 7$ ). Nous avons déjà indiqué précédemment qu'il pourrait s'agir de Al. Cette hypothèse faite sur la base des relâchements après 1 mois de lixiviation est concordante avec l'inflexion importante des relâchements en Al pour le verre LaY1 lixivié sur de plus longues durées. La teneur importante en Al du verre initial LaY1 pourrait en effet conduire à une accumulation importante de cet élément en surface du matériau durant la lixiviation. La pellicule protectrice ainsi formée est susceptible de freiner les relâchements en Al mais aussi ceux en Y et La. Ce phénomène se produit peut-être de manière moins efficace pour les deux autres verres (LaY2 et LaY3) dont la teneur en Al est moindre. On obtient ainsi pour ces deux derniers verres des courbes de relâchement en Y et La presque linéaires avec le temps.

#### IV-1-1-3 Relâchements en solution du silicium

En l'absence de sodium ou de bore qui sont les éléments les plus relâchés dans le cas des verres borosilicates alcalins [7-8], le silicium nous a servi de traceur de la dissolution. En effet cet élément est plus soluble que les autres éléments constitutifs du verre dans les conditions de l'expérience (voir discussion plus loin), ce qui conduit à des relâchements plus importants en solution. Dans notre cas cependant, la faible sensibilité de la technique utilisée pour doser le silicium (spectrophotométrie) conjuguée aux faibles relâchements en solution dans le cas des verres  $LnYSiAlO$  a conduit à une incertitude importante sur les mesures ( $\pm 20\%$ ). Les valeurs de  $V_0(Si)$  ( $= PMN_{Si} / 30$  jours) sont néanmoins indiquées dans le tableau IV-2 car elles fournissent un ordre de grandeur de la vitesse initiale de dissolution pour ce type de verre.

Verre	$V_0(Si)$ $g/m^2/j \times 10^1$
LaY1	$2,1 \pm 0,4$
LaY2	$1,5 \pm 0,3$
LaY3	$1,1 \pm 0,2$
CeY1	$0,9 \pm 0,2$
CeY2	$1,0 \pm 0,2$

**Tableau IV-2 :** Vitesses initiales de dissolution des verres  $LnYSiAlO$  ( $Ln = La$  ou  $Ce$ ) :  $V_0(Si)$  en  $g/m^2/j$  ; prélèvements effectués après 1 mois de lixiviation sans acidification préalable du ballon de chauffage.

Pour les raisons exposées ci-dessus, il est délicat d'interpréter les différences de vitesses de dissolution entre les différentes compositions de verres. Nous ne retiendrons pour l'instant que l'ordre de grandeur de  $V_0(Si) \approx 0,1$  à  $0,2$   $g/m^2/j$  qui se révèle inférieur d'un facteur 10 par rapport à la vitesse initiale de dissolution du verre R7T7 altéré dans des conditions comparables :  $V_0(B) = 1$   $g/m^2/j$  (voir partie I-2-2-2) [8-9]. Cela confirme la très

bonne durabilité de la famille de verres LnYSiAlO dont le réseau formateur (composé de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$ ) se désagrège très peu durant l'altération. Les vitesses initiales de dissolution trouvées ici sont par ailleurs légèrement inférieures à celles mesurées par Leturcq sur un verre de composition comparable, à savoir,  $V_0 = 0.55 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$  (verre  $\text{Nd}_2\text{O}_3(17.25\% \text{ mol.})/\text{SiO}_2(60\% \text{ mol.})/\text{Al}_2\text{O}_3(12.0\% \text{ mol.})/\text{AlN}(12.7\% \text{ mol.})$ ) [3-4]. Précisons cependant que cet auteur avait utilisé une solution complexante vis à vis du néodyme lors de ses expériences de lixiviations statiques, ceci afin de ne pas tenir compte de l'accumulation de la terre rare en surface. D'autres lixiviations en Soxhlet menées par Guillopé sur un verre de composition similaire à celle du verre LaY3 ont donné lieu à un relâchement en silicium de  $6 \text{ g/m}^2$  après un mois d'altération à  $100^\circ\text{C}$  [1]. Si l'on divise cette valeur par la durée de l'expérience (30 jours), on obtient une vitesse de dissolution de  $0.2 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , ce qui est tout à fait concordant avec les valeurs trouvées ici pour les verres au lanthane.

Les  $\text{PMN}_{\text{Si}}$  après 1 mois de lixiviation ( $\approx 3$  à  $6 \text{ g/m}^2$ ) peuvent permettre d'évaluer l'épaisseur équivalente de verre altérée (E.E.V.A) :  $E.E.V.A \text{ (cm)} \gg \text{PMN}_{\text{Si}} \sim 10^4 / \text{densité}$  (densité = 3,8). On obtient la fourchette suivante :  $789 \text{ nm} < \text{E.E.V.A.} < 1578 \text{ nm}$ . Ce calcul permet de déterminer l'épaisseur de verre passée en solution dans le cas où la dissolution est parfaitement congruente. Or ce n'est pas le cas pour les verres étudiés ici, pour lesquels des gradients de concentration sont susceptibles de s'être formés en surface, ainsi qu'une pellicule d'altération très superficielle (quelques nanomètres). Ces épaisseurs n'indiquent donc finalement qu'un ordre de grandeur de la profondeur sur laquelle les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ont été totalement hydrolysés. Si l'on fait le même calcul sur la base des valeurs de  $\text{PMN}_{\text{Al}}$  (tableau IV-1), on obtient la fourchette de valeurs suivante :  $78 \text{ nm} < \text{E.E.V.A.} < 157 \text{ nm}$ . Si l'on fait l'hypothèse d'une passivation du verre par l'aluminium, les valeurs de E.E.V.A obtenues constituent une bonne approximation de l'épaisseur concernée par cette pellicule passivante ; nous y reviendrons lors de l'analyse des verres altérés par la suite.

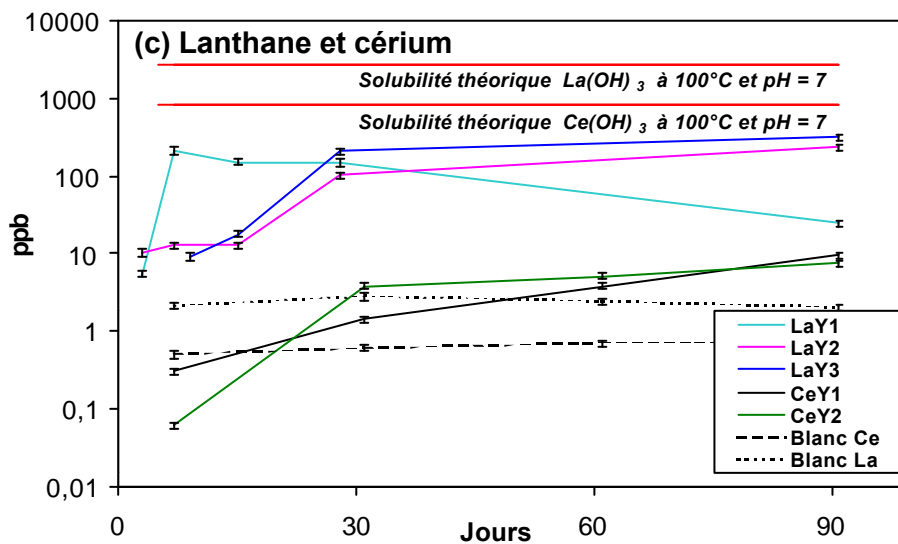
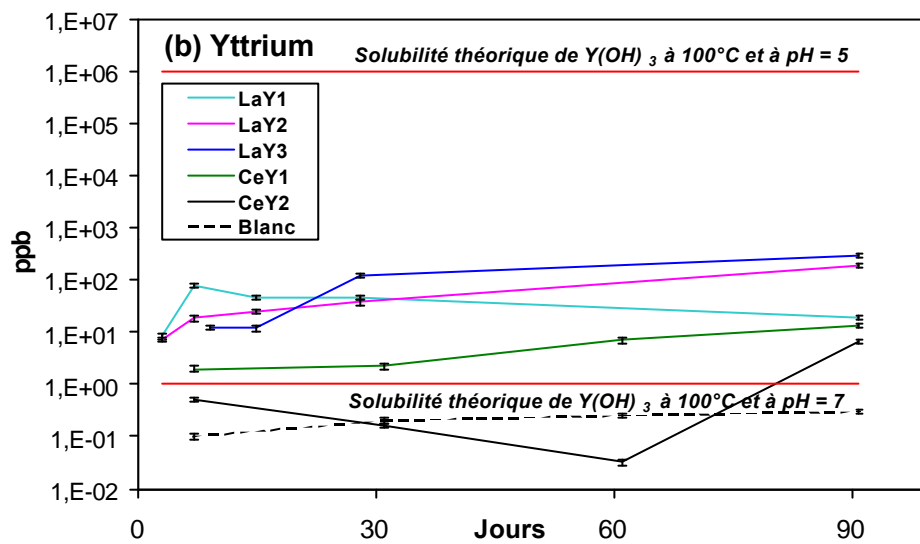
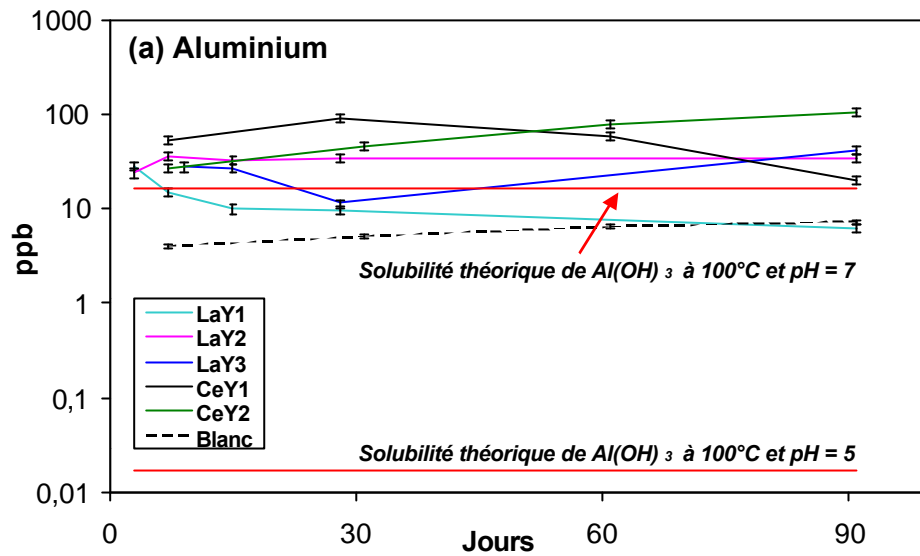
#### IV-1-1-4 Discussion : rôle de la solubilité des différents éléments

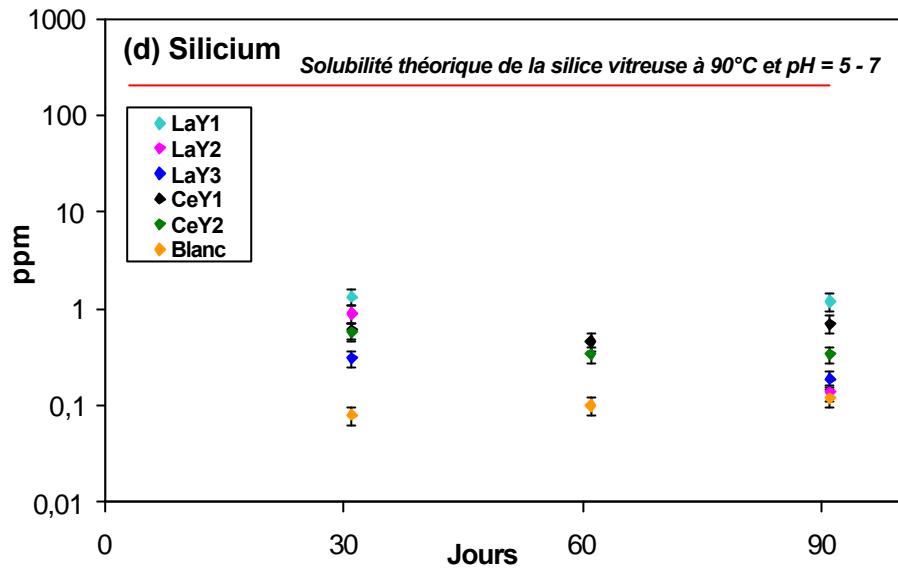
Une comparaison entre les teneurs mesurées en solution et les solubilités de certains composés de référence a été effectuée. Les composés de référence susceptibles de se former en solution (ou à l'interface verre/solution) sont :  $\text{SiO}_{2\text{vitreuse}}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsite),  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Précisons que concernant les terres rares et l'yttrium, nous aurions pu choisir comme phase de référence l'hydroxycarbonate ( $\text{LnOHCO}_3$ , Ln = La, Ce ou Y). Guillopé a en effet suggéré qu'il pourrait s'agir d'un des composés préférentiellement formés en solution lors de l'altération de ce type de verre [1-2] (concernant la solubilité des hydroxycarbonates, voir les références [10-12]). Il n'est cependant pas établi avec certitude que les phases tri-hydroxydes ne soient pas également formées durant la lixiviation. Il nous a même semblé probable qu'elles interviennent si l'on se réfère aux travaux de Leturcq sur le verre  $\text{NdSiAlON}$  [4-5]. Cet auteur a montré que des expériences de lixiviation menées sur ce verre en milieu décarbonaté menaient aux mêmes conclusions que les lixiviations effectuées en présence de  $\text{CO}_2$ , à savoir la passivation du matériau par un composé impliquant du néodyme. Cet auteur a par ailleurs montré que les valeurs de relâchements expérimentaux en Nd étaient dans les deux cas (milieu décarbonaté et carbonaté) concordantes avec les valeurs de solubilité théorique de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  (pH compris entre 5 et 7 ;  $T = 90^\circ\text{C}$ ).

Les équilibres chimiques pris en compte dans notre étude ainsi que les constantes d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  mises en jeu sont indiqués ci-après [13-16]. Le signe "/" signifie que les données en question n'ont pas été trouvées dans la bibliographie.

- $(\text{SiO}_2)_{\text{verre}} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}-2.8} \quad [13-15] \quad (\text{éq. IV-1})$   
 $\text{H}_4\text{SiO}_4 \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+ \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}-9.17} \quad [13-15] \quad (\text{éq. IV-2})$   
 $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}-10.17} \quad [13-15] \quad (\text{éq. IV-3})$
- $\text{Al}(\text{OH})_3_{\text{cr}} + 3\text{H}^+_{\text{aq}} = \text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}8.5} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-4})$   
 $\text{Al}(\text{OH})_3_{\text{cr}} = \text{Al}(\text{OH})_3_{\text{aq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}-6.5} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-5})$   
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}} = \text{Al}(\text{OH})_4^-_{\text{aq}} + \text{H}^+ \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}-14.5} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-6})$
- $\text{Y}(\text{OH})_3_{\text{cr}} + 3\text{H}^+_{\text{aq}} = \text{Y}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}17.5} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-7})$   
 $\text{Y}(\text{OH})_3_{\text{cr}} = \text{Y}(\text{OH})_3_{\text{aq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}-8.5} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-8})$   
 $\text{Y}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}} = \text{Y}(\text{OH})_4^-_{\text{aq}} + \text{H}^+ \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}-19} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-9})$
- $\text{La}(\text{OH})_3_{\text{cr}} + 3\text{H}^+_{\text{aq}} = \text{La}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}20.3} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-10})$   
 $\text{La}(\text{OH})_3_{\text{cr}} = \text{La}(\text{OH})_3_{\text{aq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = / \quad (\text{éq. IV-12})$   
 $\text{La}(\text{OH})_3 + 4\text{OH}^-_{\text{aq}} = \text{La}(\text{OH})_4^-_{\text{aq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = / \quad (\text{éq. IV-13})$
- $\text{Ce}(\text{OH})_3_{\text{cr}} + 3\text{H}^+_{\text{aq}} = \text{Ce}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = 10^{\text{E}19} \quad [16] \quad (\text{éq. IV-14})$   
 $\text{Ce}(\text{OH})_3_{\text{cr}} = \text{Ce}(\text{OH})_3_{\text{aq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = / \quad (\text{éq. IV-15})$   
 $\text{Ce}(\text{OH})_3 + 4\text{OH}^-_{\text{aq}} = \text{Ce}(\text{OH})_4^-_{\text{aq}} \quad K_{25^\circ\text{C}} = / \quad (\text{éq. IV-16})$

Les courbes de relâchements élémentaires (en ppb) correspondant aux prélèvements de solution effectués sans acidification préalable du ballon de chauffage sont représentées dans la figure IV-3. Les solubilités théoriques des composés de référence à 100°C (à pH = 5 et à pH = 7) sont également indiquées sur ces mêmes graphiques (droites horizontales en rouge). Cette représentation permet d'apprécier le "degré de saturation" de la solution vis à vis de chacun des éléments constitutifs du verre. Précisons que les solubilités à 100°C indiquées ont été calculées à partir des constantes d'équilibre précédentes à 25°C (éq. IV-1 à IV-16), à l'aide de la relation bien connue de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d\Delta_r H}{RT^2}$  (voir annexe IV-1 pour les valeurs d'enthalpies utilisées).





**Figure IV-3 :** Comparaison des relâchements en solution après 1 mois de lixiviation avec les solubilités théoriques de composés de référence à 100°C.

On s'aperçoit que les teneurs en silicium, lanthane et cérium mesurées en solution sont nettement en dessous de la limite de solubilité des composés de référence correspondants (symbolisée par une droite en rouge sur les graphiques). En revanche, les solutions semblent saturées en Al et Y avec même des teneurs en solution légèrement supérieures à la limite de solubilité des composés de référence :  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Y}(\text{OH})_3$  respectivement. Ce dernier point peut provenir de la présence possible de colloïdes et/ou de particules en suspension dans la solution [43]. Ces derniers seraient dès lors re-solubilisés du fait de l'acidification précédant l'analyse par ICP-MS. Afin d'évaluer plus précisément la part de ces colloïdes/particules dans les teneurs élémentaires globales ("% coll. i" ; avec  $i = \text{Si, Al, Y, La}$  ou  $\text{Ce}$ ), des ultrafiltrations (1,8 nm) ont été effectuées sur des aliquotes de lixiviat correspondant aux verres LaY1 et CeY2 altérés 1 mois. On obtient les résultats suivants pour chacun des éléments constitutifs des verres :

- % coll. Si** < 5 % (LaY1 et CeY2)
- % coll. Al**  $\approx$  70 % (LaY1) et 92 % (CeY2)
- % coll. Y**  $\approx$  68 % (LaY1) et 95 % (CeY2)
- % coll. La ou Ce**  $\approx$  72 % (LaY) et 92 % (CeY2)

Comme l'on s'y attendait, le silicium ne forme quasiment pas de colloïdes ou de particules en suspension. Ces derniers impliquent plutôt les terres rares, l'aluminium et l'yttrium. Les éléments Al et Y sont les éléments les plus insolubles au pH des expériences ( $5 < \text{pH} < 7$ ) Cela explique que ces deux éléments atteignent plus rapidement la saturation et contribuent par la suite à freiner le passage en solution des autres éléments constitutifs du verre (solution sous saturée vis à vis de La, Si et Ce). Remarquons cependant dans le cas des verres CeY, que les teneurs en cérium mesurées en solution sont assez nettement inférieures aux teneurs en lanthane (figure IV-3c). Or les solubilités théoriques des phases  $\text{La}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  sont tout à fait similaires [16], ce qui pourrait signifier que le tri-hydroxyde de cérium (III) n'est pas la phase formée préférentiellement au contact de la solution lixivante. La possibilité pour les ions  $\text{Ce}^{3+}$  de s'oxyder pour donner du  $\text{Ce}^{4+}$  nous a amené à envisager la possibilité d'un contrôle par une autre phase très insoluble incluant du cérium à la valence IV



(CeO<sub>2</sub> ou Ce(OH)<sub>4</sub> par exemple). Nous reviendrons sur ce point plus en détail lors de l'analyse XPS du verre CeY2 altéré (partie IV-1-3-2).

#### IV-1-2 Lixiviations en mode statique à faible S/V

Afin de pallier aux incertitudes de mesures sur le silicium rencontrées à la suite des lixiviations en Soxhlet (trop faibles teneurs en solution), des tests en container Téflon ont été réalisés avec un rapport S/V  $\approx 0.06 \text{ cm}^{-1}$  (T = 90°C). En effet, les faibles volumes mis en jeu par cette méthode (entre 5 et 50 ml) devraient donner lieu à des teneurs en solution plus importantes qu'en mode Soxhlet (150 à 250 ml). L'objectif de ces expériences a ainsi été de calculer des vitesses initiales de dissolution  $V_0$  (Si) plus précises ou à défaut de confirmer les ordres de grandeurs trouvés précédemment. La durée d'altération a été fixée à 4 jours afin de limiter les phénomènes liés à la saturation de la solution, qui sont susceptibles de ralentir la cinétique de dissolution du verre. Les vitesses de dissolution obtenues ainsi que le pH de la solution lixivante après 4 jours de lixiviation sont représentés dans le tableau IV-3.

Verre	pH après 4 jours	$V_0$ (Si) $\times 10^1$ * (g/m <sup>2</sup> /j)
LaY1	5,6 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,3
LaY2	6,6 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,4
LaY3	7,2 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,4
CeY1	8,3 $\pm$ 0,2	2,3 $\pm$ 0,5
CeY2	10,9 $\pm$ 0,2	5,0 $\pm$ 1,0
Blanc	5,8 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,2

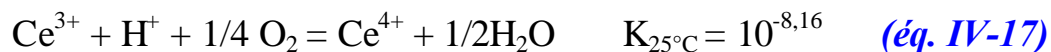
\* Incertitude estimée à  $\pm 10 \%$

**Tableau IV-3 :** Vitesses initiales de dissolution  $V_0$  (Si) après 4 jours de lixiviation en mode statique à 90°C et avec un rapport S/V  $\gg 0.06 \text{ cm}^{-1}$

Le pH de la solution lixivante après 4 jours de lixiviation est nettement plus élevé dans le cas des verres au cérium. Rappelons que lors des lixiviations en Soxhlet les mesures de pH après 1 mois avaient indiqué des valeurs comprises entre pH = 5 et pH = 7, et ce, quelle que soit la composition du verre altéré. Dans le cas des lixiviations statiques effectuées ici, le volume de la solution est plus réduit, et les réactions impliquant des protons à la surface du verre entraînent de ce fait des fluctuations de pH plus importantes. S'il est intéressant de constater l'augmentation de pH pour les verres au cérium, cela empêche cependant la comparaison des vitesses obtenues pour ces verres avec celles obtenues pour les verres LaY. En outre, seules les vitesses trouvées pour les verres au lanthane peuvent être comparées à celles trouvées en lixiviation dynamique pour les mêmes verres (pH comparables). Ainsi si l'ordre de grandeur de ces vitesses est respecté (0.1 à 0.2 g/m<sup>2</sup>/j) ; la hiérarchie n'est pas la même que celle suggérée par les résultats exposés dans le tableau IV-2. On obtient ici :  $V_0$  (Si)<sub>LaY2</sub> >  $V_0$  (Si)<sub>LaY3</sub>  $\approx$   $V_0$  (Si)<sub>LaY1</sub> (au lieu de  $V_0$  (Si)<sub>LaY1</sub> >  $V_0$  (Si)<sub>LaY2</sub> >  $V_0$  (Si)<sub>LaY1</sub> pour les lixiviations dynamiques). Il semblerait donc d'après ces résultats que les verres LaY1 et LaY3 soient les plus durables en conditions éloignées de la saturation.

Pour les verres au cérium, nous avons vu dans la partie précédente, qu'une augmentation de pH était également observée lors de la lixiviation de verres contenant des ions alcalins ou alcalino-terreux, du fait de l'interdiffusion  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ . Dans notre cas, les propriétés chimiques du Ce(III) et du La(III) étant comparables, il paraît peu probable que

l'interdiffusion implique plus l'un que l'autre. Il y a donc un autre phénomène à l'origine de cette hausse significative du pH, qui est nécessairement liée au cérium puisque les compositions sont par ailleurs analogues entre les verres CeY et LaY (voir tableau III-4). L'oxydation du cérium III en cérium IV pourrait constituer une explication plausible de cette différence de comportement. En effet, la réaction proposée est [16] :



La consommation de  $\text{H}^+$  qu'implique cette réaction est susceptible de conduire à une hausse du pH dès les premiers instants de la lixiviation, ce qui est observé expérimentalement, notamment pour le verre CeY2 ( $\text{pH}_{\text{final}} = 10,9$ ). Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la partie IV-1-3-2 qui porte sur l'analyse du verre CeY2 par XPS après altération.

Ces valeurs de pH plus élevées dans le cas des verres au cérium semblent avoir une influence considérable sur les relâchements du silicium en solution. On peut probablement l'expliquer en évoquant la plus grande solubilité de la silice vitreuse à pH basique. On s'aperçoit dès lors du rôle primordial joué par le pH de la solution lixiviante sur les vitesses de dissolution de ce type de verre. Ce point a fait l'objet d'une étude plus complète qui sera détaillée dans la partie IV-2.

#### ☛ Points à retenir dans la partie IV-1-1 et IV-1-2 :

❖ *Voici quelques uns des points importants à retenir concernant l'étude des vitesses initiales de dissolution des verres LnYSiAlO :*

- La **lixiviation en Soxhlet** est une méthode pratique pour déterminer la vitesse initiale de dissolution d'un matériau relativement soluble mais elle devient **approximative dans le cas de matériaux très durables** comme les verres étudiés ici.

- Il a été difficile d'établir une hiérarchie claire entre les verres en terme de durabilité chimique, mais les verres au cérium semblent donner lieu à de **plus faibles relâchements en yttrium et en terre rare** que les verres au lanthane. D'une manière générale, **les compositions les plus riches en Al** (LaY1 et CeY2) semblent être particulièrement durables.

- Les vitesses initiales de dissolution pour cette famille de verres (entre 0,1 à 0,2  $\text{g/m}^2/\text{j}$ ) **sont inférieures d'un facteur 10** environ à celle trouvée pour le verre **R7T7** (grandeur 1  $\text{g/m}^2/\text{j}$ ).

❖ *Parmi les autres conclusions intéressantes de cette étude on peut noter les observations suivantes :*

- La **dissolution de ces verres est sélective** même en renouvellement permanent de la solution (mode Soxhlet) :  $V_0(\text{Si}) < V_0(\text{Al}) < V_0(\text{La}) \approx V_0(\text{Y})$ .

- Il y a une diminution de la vitesse de dissolution du verre par **accumulation probable de Al et/ou Y en surface** des verres au lanthane (formation de phases hydroxydes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et/ou  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ).

- La **possible oxydation du cérium** dans le cas des verres CeYSiAlO est susceptible de conduire à la formation d'un composé très insoluble contenant du Ce(IV) ( $\text{CeO}_2$  ou  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  par exemple).

- Une **fraction importante de colloïdes et/ou de particules** a été mise en évidence, impliquant principalement les éléments Y, La et Ce (> 95 %) et dans une moindre mesure Al (> 65 %).

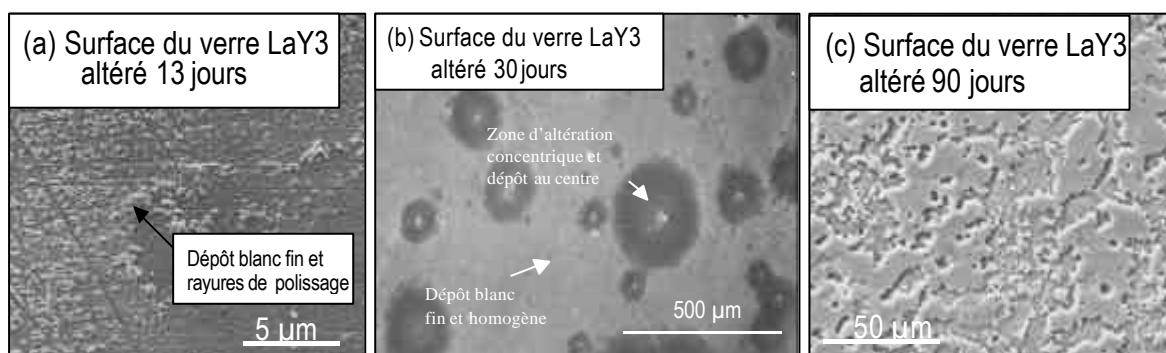
### IV-1-3 Analyse des verres lixiviés en mode dynamique

Les échantillons de verre ayant subi une lixiviation dynamique ont été observés en électrons secondaires puis caractérisés en émission X (MEB-EDS). Une analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) a également été menée dans le cas des verres au cérium. Les informations ainsi obtenues ont été corrélées avec l'analyse des lixiviats afin de mieux comprendre le comportement général de ces verres à l'altération.

#### IV-1-3-1 Verres au lanthane

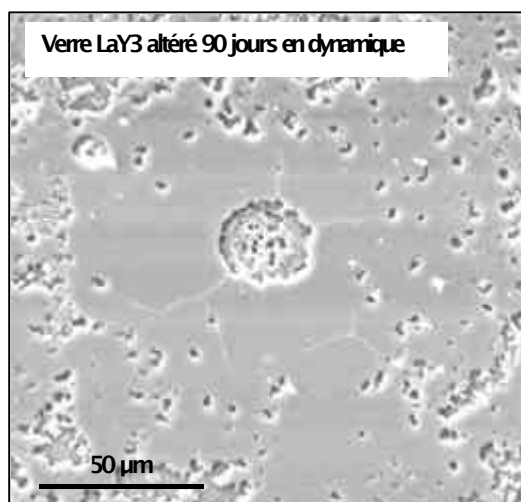
→ Images en électrons secondaires (MEB)

La surface des verres au lanthane a été observée en électrons secondaires après lixiviation. Les dégâts causés par l'altération sont comparables pour les trois compositions de verre initiales LaY1, LaY2 et LaY3. Les clichés obtenus pour le verre LaY3 altéré 13 jours, 30 jours et 90 jours, sont représentés dans la figure IV-4.



**Figure IV-4** : Images en électrons secondaires de la surface du verre LaY3 altéré en mode dynamique 13 jours (a), 30 jours (b) et 90 jours (c).

Après 13 jours de lixiviation, un dépôt d'aspect "neigeux" s'est formé en surface du verre (figure IV-4a). Ce dernier est toujours présent après 30 jours de lixiviation mais des zones d'altération de forme concentrique se sont également formées. Des dépôts blancs de taille micrométrique sont également observés au centre de ces formes concentriques (figure IV-4b). Enfin, après 90 jours, on observe une morphologie très érodée avec une croûte superficielle donnant l'impression que le verre a été "rongé" par endroits (figure IV-4c). Les zones concentriques observées après 30 jours sont toujours visibles mais leur allure est plus érodée et le dépôt central a laissé sa place à un trou dans la plupart des cas (figure IV-5).

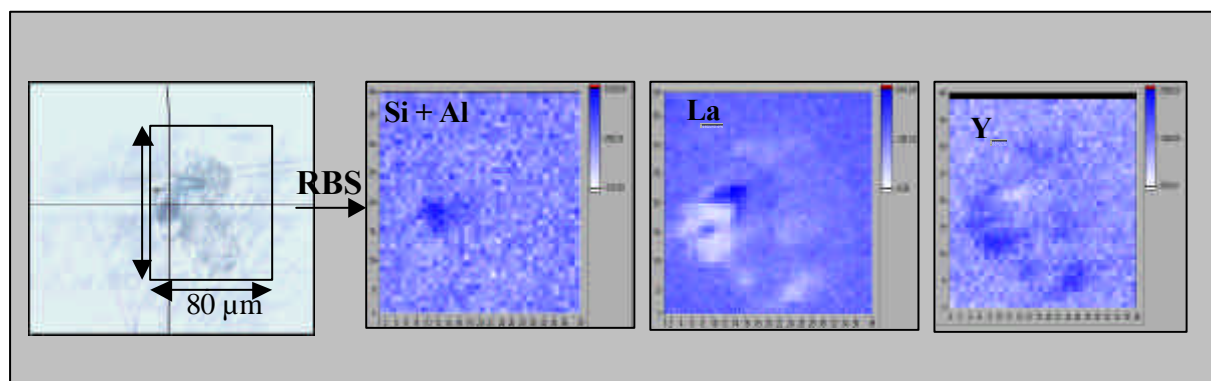


**Figure IV-5 :** Allure d'une zone d'altération concentrique après 90 jours de lixiviation dynamique (verre LaY3)

Ces régions concentriques pourraient correspondre à des hétérogénéités de composition initialement présentes en surface du verre sain et donnant lieu à un dépôt très localisé après lixiviation. Si l'on imagine une concentration très importante d'élément insoluble en un point donné de la surface, cela pourrait conduire à la formation d'un dépôt comparable à ceux observés sur la figure IV-4b au contact de l'eau. Afin de s'en assurer, des cartographies RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry, voir partie II-5-1) ont été réalisées sur ce type de zone à l'aide de la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe (figure IV-6).

→ Rétrodiffusion élastique d'ions (RBS)

Le faisceau d'ions utilisé présente les caractéristiques suivantes : particules =  $^4\text{He}^+$ , énergie = 1 MeV, section du faisceau =  $2 \times 2 \mu\text{m}$ , intensité du faisceau  $\approx 200 \text{ pA}$ , taille de la cartographie =  $39 \times 39$  pixels, pas de  $2 \mu\text{m}$  entre les pixels.



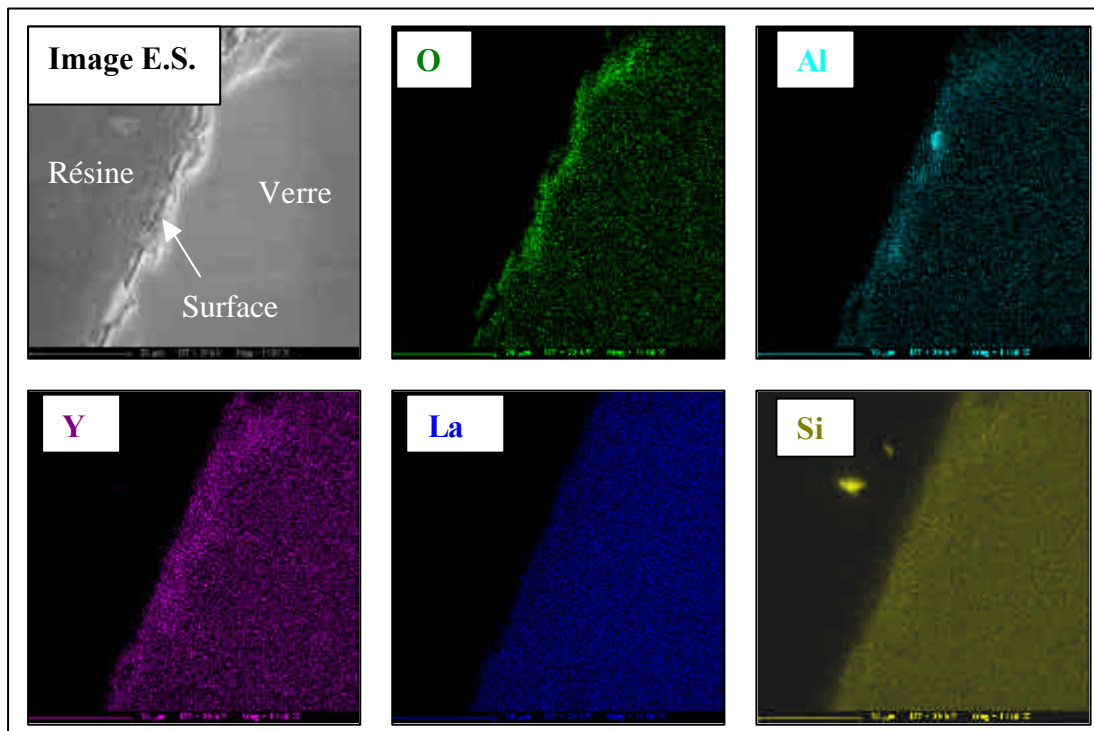
**Figure IV-6 :** Cartographies RBS et PIXE d'une zone concentrique d'altération (verre LaY3 lixivié 1 mois en dynamique) ; images réalisées à la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe avec des  $^4\text{He}^+$  de 1 MeV

Les dépôts situés au centre des figures concentriques observées à la surface des verres au lanthane sont très hétérogènes en composition d'après cette analyse. Certaines zones du

dépôt sont localement enrichies en Y, La ou Si+Al (Si et Al non dissociables en RBS). Cette anticorrélation entre les enrichissements signifie que l'on a formation de phases secondaires distinctes ( $Y(OH)_3$  et  $La(OH)_3$  et  $Al(OH)_3$  par exemple) et non pas d'une phase mixte de type  $Y_{0,5}La_{0,5}(OH)_3$ .

→ Emission X induite (MEB-EDS)

D'autres cartographies élémentaires ont été réalisées au MEB-EDS (émission X induite) sur une coupe transverse de ce même échantillon (figure IV-7). Les paramètres du faisceau d'électrons utilisé sont les suivants : tension d'accélération = 15 kV, taille cartographie  $\approx 60 \times 60 \mu\text{m}$ , taille faisceau  $\approx 0.2 \mu\text{m}^2$ .

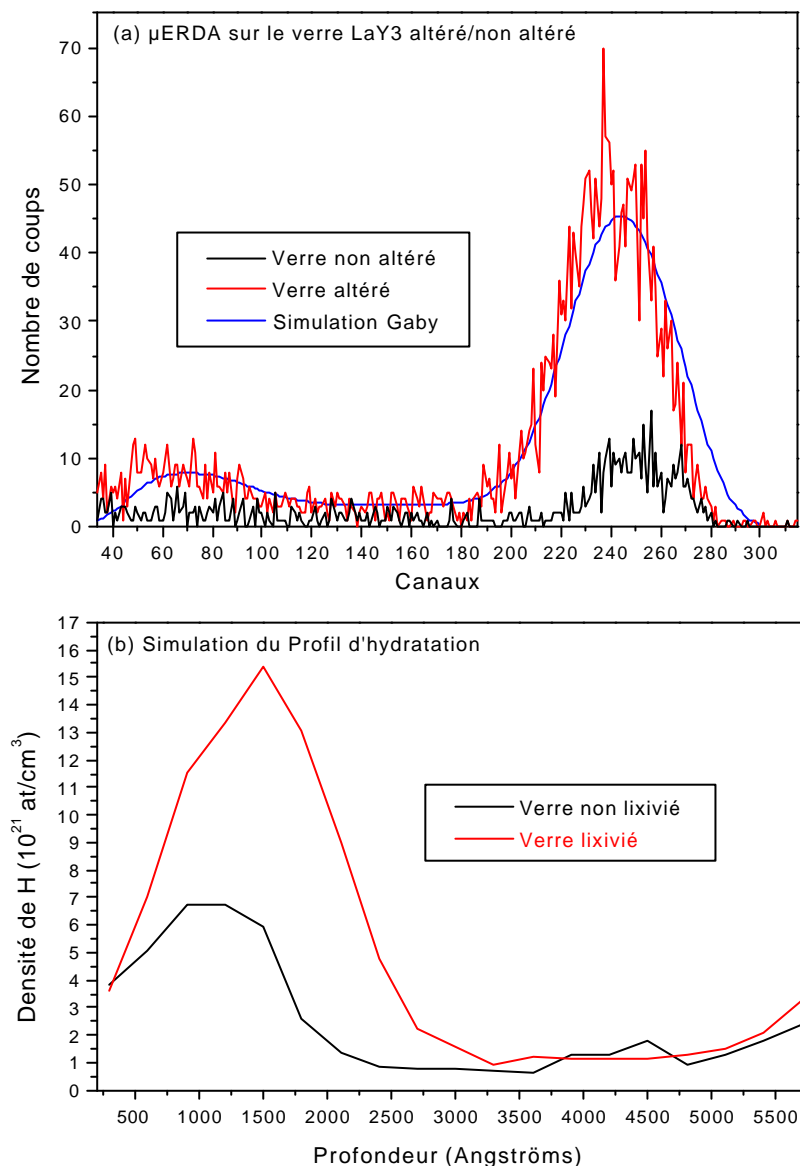


**Figure IV-7 :** Cartographies en émission X (+ image en électrons secondaires) réalisées au MEB-EDS sur une coupe transverse du verre LaY3 altéré 1 mois en dynamique.

Ces cartographies mettent en évidence un enrichissement superficiel en oxygène, en aluminium et en yttrium sur quelques microns d'épaisseur. Néanmoins la résolution latérale de l'analyse étant de  $1 \mu\text{m}^2$  (voir partie II-5-1), il est possible que l'épaisseur concernée par ces variations de composition soit moindre (voir aussi l'analyse XPS dans l'annexe IV-1). On a cependant bien la confirmation de ce qui avait été proposé sur la base des résultats d'analyse des lixiviats (voir partie IV-1), à savoir que Al et Y s'accumulent préférentiellement en surface du verre durant la lixiviation. Les phases susceptibles de se former à l'interface verre/solution sont  $Al(OH)_3$  et  $Y(OH)_3$ , ce qui suppose une teneur importante en hydrogène en surface du verre. Des analyses en recul élastique (ERDA) ont été menées afin d'estimer la profondeur d'hydratation du verre LaY3 lixivié 1 mois en dynamique.

## → Recul élastique d'ions légers (ERDA)

Le spectre obtenu ainsi que la simulation du profil d'hydrogène à l'aide du logiciel de dépouillement "Gaby" [17] sont représentés dans la figure IV-8. Les paramètres du faisceau d'ions incident utilisé pour ces analyses sont les suivants : particules =  ${}^4\text{He}^+$  de 3.06 MeV, taille du faisceau  $\approx 5 \mu\text{m}^2$ , Intensité  $\approx 500 \text{ pA}$ , charge accumulée  $\approx 1.4 \mu\text{C}$ .



**Figure IV-8 :** Spectres  $\mu\text{ERDA}$  (a) obtenus sur le verre LaY3 avant et après altération ; simulations à l'aide du logiciel "Gaby" (b).

La profondeur d'hydratation est passée d'environ 200 nm avant lixiviation (hydratation du verre sain due à l'humidité ambiante) à environ 300 nm après lixiviation, soit une différence de 100 nm correspondant à l'épaisseur hydratée durant l'expérience. Une grosse différence est également observée dans l'intensité du pic ERDA pour le verre altéré, indiquant une concentration en hydrogène plus importante dans les premières centaines de nanomètres (hausse d'un facteur 2 environ). Rappelons que l'épaisseur équivalente de verre altéré calculée sur la base des relâchements en aluminium à la partie IV-1-1-3 avait conduit à une valeur de E.E.V.A. comprise entre 78 et 157 nm. Cette valeur se révèle concordante avec

la différence de profondeur hydratée avant et après lixiviation déterminée par ERDA ( $\approx 100$  nm). Cela pourrait signifier, comme cela a déjà été suggéré précédemment, que l'on a passivation des verres LaYSiAlO durant la lixiviation par formation d'une fine pellicule de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en surface.

#### IV-1-3-2 Verres au cérium

##### → Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)

La surface des échantillons altérés 3 mois a été observée en électrons secondaires et semble moins érodée que celle des verres au lanthane. Le verre CeY2 en particulier présente une surface comportant peu de traces de corrosion (quelques rayures et trous épars), en comparaison au verre CeY1 (figure IV-9).



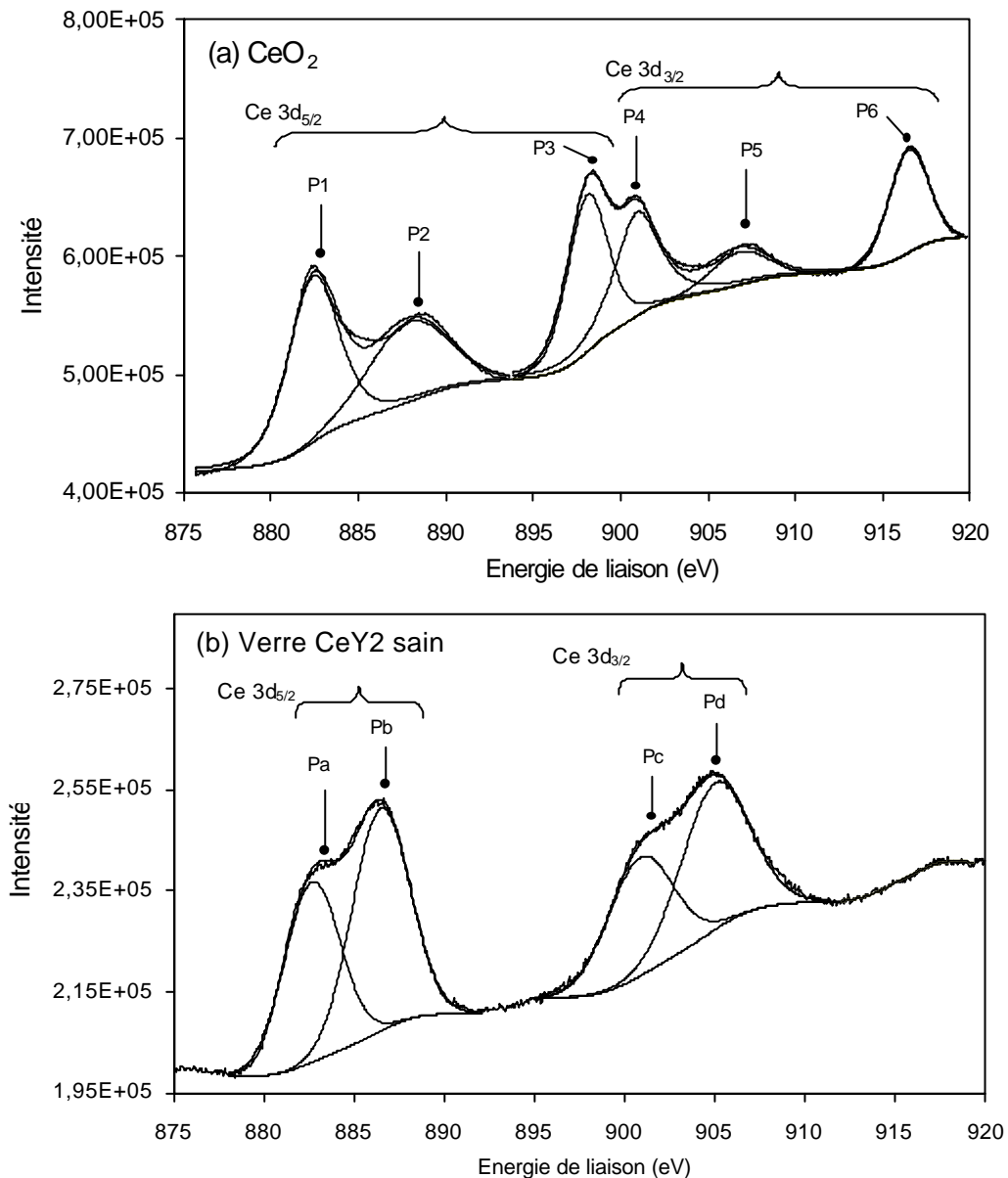
**Figure IV-9 :** Image en électrons secondaires d'une région de la surface du verre CeY1 altéré 3 mois en dynamique.

Cette image de la surface du verre CeY1 après lixiviation révèle notamment la présence de trous de taille micrométrique ainsi que de dépôts blanchâtres de diamètre plus important (de 100 à 300  $\mu\text{m}$ ). L'analyse en émission X (MEB-EDS) des verres CeY1 et CeY2 a par ailleurs révélé un enrichissement général assez net de la surface en Y et Ce par rapport aux verres non altérés (rappel : enrichissement en Al et Y pour les verres au lanthane). Rappelons également qu'il avait été constaté lors de l'analyse des lixiviats (figure IV-3c) que les teneurs en Ce mesurées en solution sont inférieures à celles mesurées pour le lanthane, et ce malgré des solubilités comparables des phases  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}(\text{III})$  ou  $\text{Ce}(\text{III})$ ). On pourrait expliquer cette différence de relâchement entre les deux terres rares par une oxydation du  $\text{Ce}(\text{III})$  en  $\text{Ce}(\text{IV})$  durant l'altération. Cette dernière pourrait en effet donner lieu à un contrôle du passage en solution de cet élément par une phase différente de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (plus insoluble en l'occurrence). Une analyse XPS a été menée sur les verres au cérium après lixiviation afin de savoir si leur surface comporte du  $\text{Ce}(\text{IV})$ .

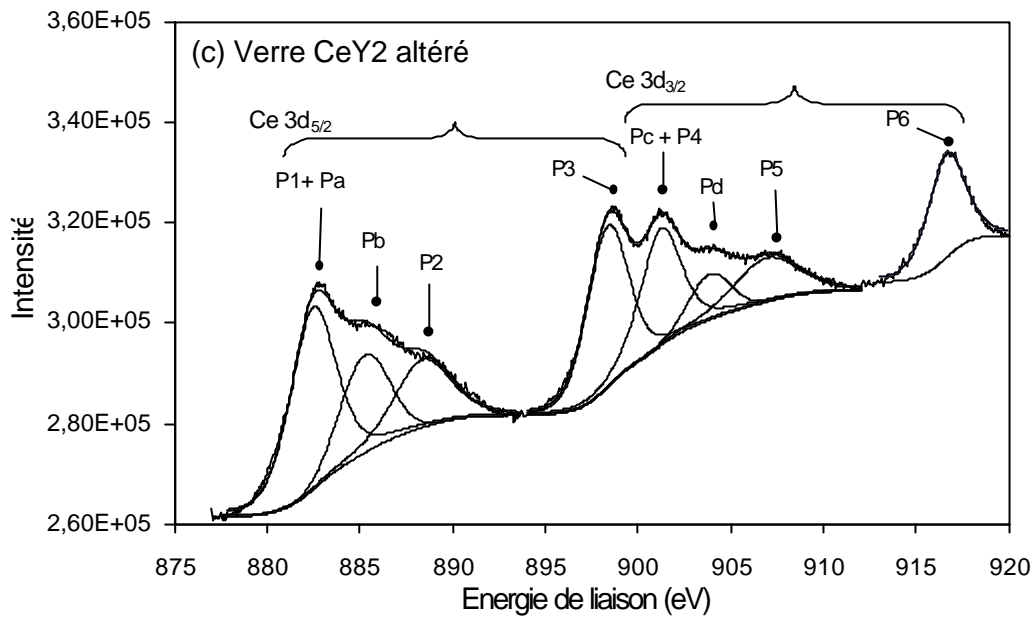
##### → Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Le cérium présente deux degrés d'oxydation stables :  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ , et dans le verre sain initial cet élément se trouve à la valence III qui est l'état le plus stable thermodynamiquement à la température d'élaboration élevée du matériau ( $T \approx 1600^\circ\text{C}$ ). Des spectres XPS caractéristiques du cérium IV et du cérium III ont donc été obtenus à partir

d'une référence  $\text{CeO}_2$  et du verre sain initial CeY2 respectivement. Les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  présentent chacun un multiplet  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  (avec 3/2 et 5/2 les couplages spin/orbite J), mais pour le second, chacun de ces multiplets comporte trois pics au lieu de deux pour  $\text{Ce}^{3+}$  [18-19]. En outre, dans le cas de  $\text{Ce(IV)}$ , l'une des raies, correspondant à une énergie de liaison de 916 eV, est liée à l'existence d'une configuration initiale (appelée configuration  $f^0$ ) qui n'est pas observée dans le cas du cérium trivalent [20-22]. Ce pic (appelé P6) est donc caractéristique de  $\text{Ce(IV)}$  et nous a été utile pour différencier les deux degrés d'oxydation du cérium. La figure IV-10 représente les spectres obtenus dans la région d'énergie allant de 875 à 920 eV (raies d'émission du cérium), pour la référence  $\text{CeO}_2$ , le verre sain et le verre altéré CeY2. Afin de simplifier les notations, les pics observés seront notés  $P_i$ , avec  $i$  : un chiffre (de 1 à 6) pour les pics du  $\text{Ce(IV)}$  ; et une lettre (de a à d) pour les pics du  $\text{Ce(III)}$ .







**Figure IV-10 :** Spectres XPS dans la région des raies 3d du cérium pour : la référence  $CeO_2$  (a), le verre sain CeY2 (b) et le verre CeY2 altéré 1 mois en dynamique (c)

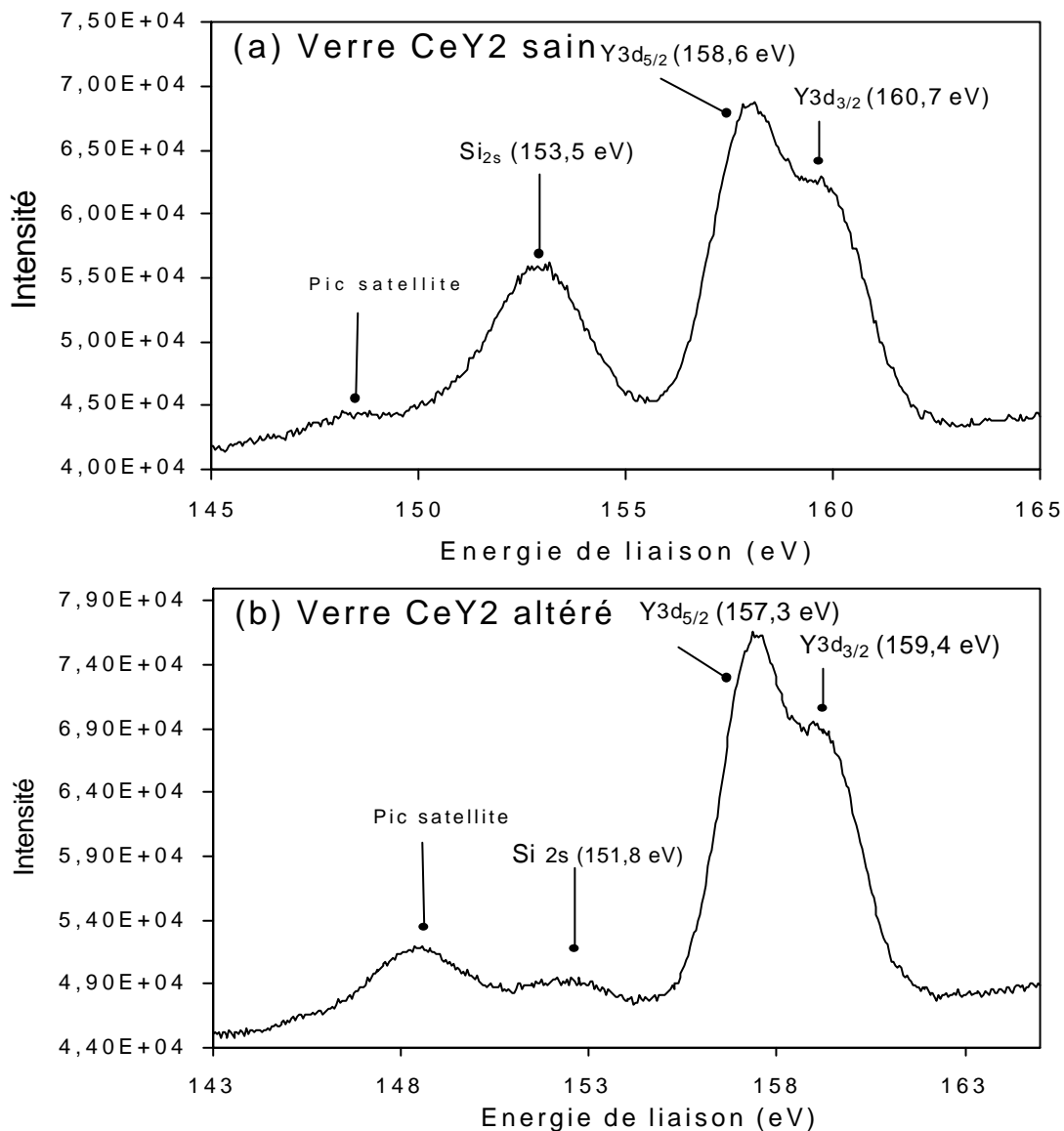
Le pic P6 n'apparaît pas ou très peu sur le spectre du verre sain qui comporte principalement du cérium (III). La présence de ce pic sur le spectre du verre altéré indique par ailleurs sans équivoque qu'il y a du Ce(IV) à la surface de l'échantillon. On observe également pour ce dernier, les pics caractéristiques du cérium III (Pi, avec i : "a" à "d"), ce qui indique qu'il reste du cérium (III) dans la pellicule d'altération. Les énergies de liaison de chacune des composantes des raies  $Ce\ 3d_{5/2}$  et  $Ce\ 3d_{3/2}$  sont indiquées dans le tableau IV-4 (décomposition du spectre à l'aide du logiciel de dépouillement "xpspeak").

Echantillon	Ce $3d_{5/2}$ (eV)	Ce $3d_{3/2}$ (eV)
Verre altéré CeY2	P1 $Ce^{4+}$ /Pa $Ce^{3+}$ : 882,8	P4 $Ce^{4+}$ and Pc $Ce^{3+}$ : 901,3
	P2 $Ce^{4+}$ : 888,6	P5 $Ce^{4+}$ : 907,2
	P3 $Ce^{4+}$ : 898,4	P6 $Ce^{4+}$ : 916,7
	Pb $Ce^{3+}$ : 886,0	Pd $Ce^{3+}$ : 904,0
Verre sain CeY2	Pa $Ce^{3+}$ : 882,7	Pc $Ce^{3+}$ : 901,4
	Pb $Ce^{3+}$ : 886,4	Pd $Ce^{3+}$ : 905,3
$CeO_2$	P1 $Ce^{4+}$ : 882,5	P4 $Ce^{4+}$ : 901,0
	P2 $Ce^{4+}$ : 888,3	P5 $Ce^{4+}$ : 906,9
	P3 $Ce^{4+}$ : 898,1	P6 $Ce^{4+}$ : 916,4

**Tableau IV-4 :** Résultats de la décomposition des raies de photoélectrons  $Ce\ 3d_{5/2}$  et  $Ce\ 3d_{3/2}$  à partir de gauss-lorentziennes

La décomposition du spectre a été effectuée dans le cas du verre altéré en considérant que les pics P1 et Pa (P4 et Pc) ne forment qu'une seule composante (énergies de liaisons très proches). En faisant cette hypothèse, la position des raies caractéristiques de Ce(IV) dans le cas du verre altéré (P1 à P6) s'est avérée en bon accord avec la position des raies correspondant à  $CeO_2$  (écarts inférieurs à 0,3 eV). Concernant les pics caractéristiques de Ce(III), on remarque que la composante Pd présente une énergie de liaison décalée de 1,3 eV par rapport à la même composante dans le verre sain, alors que, dans le même temps, la

composante Pb n'est décalée que de 0,4 eV. Ce déplacement peut-être du à la décomposition des raies Ce 3d qui sont plus nombreuses dans le cas de verre CeY2 altéré (raies Ce(III) et Ce(IV) superposées). Il paraît délicat de conclure sur la seule base de ces spectres quant à la nature exacte de la phase néoformée en surface du verre altéré. En effet, même s'il peut d'agir de dioxyde de cérium (IV), une autre phase contenant du Ce(IV) ( $\text{Ce}(\text{OH})_4$  par exemple) pourrait aussi donner lieu à des spectres XPS comparables. Des spectres XPS ont également été acquis dans la région correspondant aux orbitales de l'yttrium (Y 3d) et du silicium (Si 2s) : 143 à 165 eV (figure IV-11).



**Figure IV-11** : Spectres XPS dans la région d'énergie de liaisons correspondant aux raies Y 3d et Si 2s, pour le verre sain CeY2 (a) et le verre CeY2 altéré 1 mois en dynamique (b)

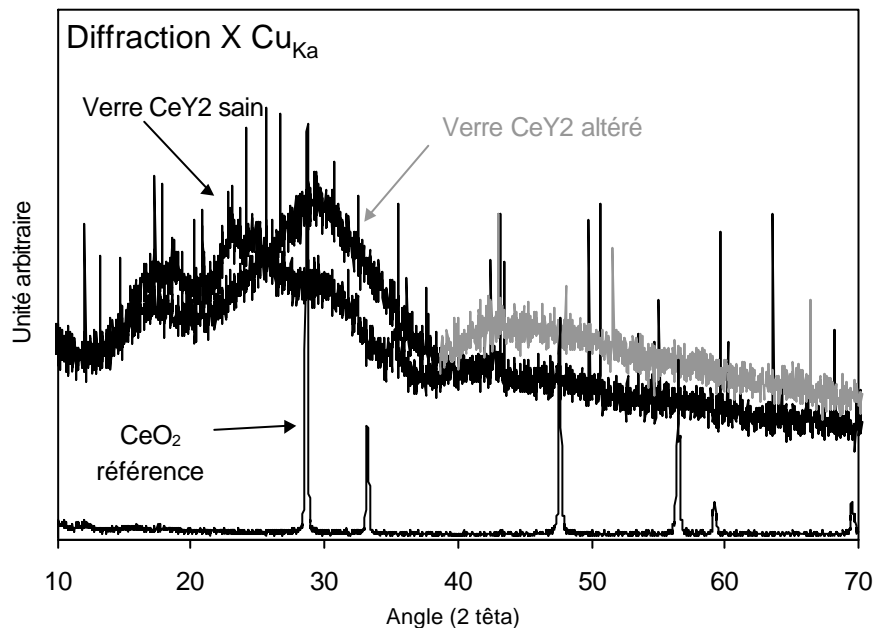
Le pic satellite est du à la source X excitatrice non monochromatique (raie  $\text{Al}_{K\alpha}$ ). La teneur en Si a fortement diminué dans la couche d'altération par rapport à la teneur en Y (baisse du rapport Si/Y après altération). Cela confirme l'analyse au MEB-EDS qui nous a indiqué que la couche superficielle était enrichie en yttrium et appauvrie en Si (et Al). A noter qu'une baisse moins importante mais notable du rapport Si/Y a également été observée sur les verres au lanthane après altération (voir spectres XPS sur verres au lanthane en annexe IV-1).

L'yttrium est stable à la valence trois et nous avons vu lors de l'analyse des lixiviats que la phase susceptible de contrôler son passage en solution lors de la lixiviation est  $Y(OH)_3$  (teneurs expérimentales proches de la solubilité de  $Y(OH)_3$ ). Des groupements  $Y(OH)_3$  sont donc présents dans la pellicule d'altération, sous forme de zones ségréguées ou répartis de manière homogène dans la couche superficielle (phase mixte  $CeO_2 / Y(OH)_3$  par exemple). Cela confirme que la pellicule formée en surface du verre durant l'altération retient essentiellement les éléments yttrium et cérium et ne préserve en revanche pas le verre contre le relâchement en formateurs de réseau (Si et Al). Cette conclusion concorde avec l'analyse des lixiviats qui a montré que les relâchements en solution mesurés pour ces deux derniers éléments étaient les plus importants (tableau IV-1 et IV-2).

Remarquons enfin que les énergies de liaison des pics Y 3d et Si 2s (figure IV-11) sont plus faibles pour le verre altéré que pour le verre sain (décalage  $\approx 1,7$  eV pour les raies Si 2s et  $\approx 1,3$  eV pour les raies Y 3d). Cette baisse d'énergie peut être liée au changement de la composition superficielle (hausse du rapport Y/Si) qui induit une baisse de l'électronégativité moyenne en surface (augmentation de la basicité). Cela induit une baisse de la charge moyenne portée par les cations en surface, laquelle influe fortement sur la position des raies XPS et peut expliquer le déplacement global des signaux observés sur le spectre du verre altéré.

#### → Diffraction des rayons X (XRD)

Afin de mettre en évidence l'éventuelle cristallinité de la pellicule d'altération, des analyses XRD ont été effectuées sur le monolithe de verre CeY2 altéré (figure IV-12). Le spectre de diffraction a ensuite été comparé à ceux obtenus pour une référence  $CeO_2$  ainsi que pour le verre sain. Notons que la profondeur sondée par le faisceau de rayons X utilisé (raie  $Cu_{K\alpha}$ ) pour ces expériences est de quelques microns, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la pellicule d'altération du verre lixivié.



**Figure IV-12 :** Spectres de diffraction X (raie  $Cu_{K\alpha}$ ) obtenus sur une référence  $CeO_2$ , le verre CeY2 sain (trait noir) et le verre CeY2 altéré (trait gris).

Aucun pic n'est observé pour le verre sain ni pour le verre altéré, ce qui indique que la couche d'altération est amorphe. La bande large qui apparaît aux faibles angles (entre  $\theta = 10^\circ$  et  $40^\circ$ ) dans le cas du verre sain est caractéristique de l'ordre à très courte distance régnant au sein des verres (plans réticulaires sur de très courtes longueurs). Ce dernier point concernant les verres étant encore mal connu, il est difficile d'interpréter les différences de signaux observées entre le verre sain et le verre altéré concernant ces bas angles. Cela nous indique seulement que l'ordre à courte distance régnant dans la phase secondaire formée en surface du matériau est très différent de celui régnant dans le verre sain, ce qui paraît par ailleurs logique. Il semblerait que l'excroissance située entre  $25^\circ$  et  $35^\circ$  sur le spectre du verre altéré coïncide avec le pic le plus intense de  $\text{CeO}_2$ , ce qui tendrait à indiquer que ce composé est bien la phase formée durant l'altération en surface du verre. Le fait que l'on observe une bande large au lieu d'un pic fin indique qu'il s'agit d'un composé de nature amorphe. En effet, la surface du verre a vraisemblablement intégré durant la lixiviation un grand nombre de liaisons  $-\text{OH}$  et de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  ce qui a dû conduire à un grand désordre structural au sein de la couche superficielle (amorphisation). D'après l'ensemble des informations réunies par cette étude, on peut finalement supposer que cette dernière présente la composition suivante :  $\text{CeO}_{2(\text{am.})} + \text{Y}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$  + un peu de Si et Al subsistant.

#### ☉ Points à retenir dans la partie IV-1-3 :

##### ❖ Concernant les verres au cérium :

- L'**oxydation partielle de Ce(III) en Ce(IV)** durant la lixiviation pour les verres CeY1 et CeY2.

- La formation d'une **pellicule d'altération amorphe riche en Ce(IV) et Y(III)** en surface du verre CeY2 (composition probable :  $\text{CeO}_2 + \text{Y}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$  + un peu de Si et Al).

- La **rétenion peu importante du silicium et de l'aluminium** dans cette pellicule

##### ❖ Concernant les verres au lanthane :

- La présence de **zones d'attaques préférentielles** de formes concentriques et de **dépôts enrichis en Y, La ou Al+Si**, peut-être liés à des hétérogénéités de composition en surface du verre.

- Un **enrichissement global de la surface en Al et Y** après altération sur une profondeur pouvant aller de quelques centaines de nanomètres à quelques microns.

- Une **hydratation superficielle** du verre sur environ **300 nm**.

## IV-2 Influence du pH sur la durabilité chimique des verres

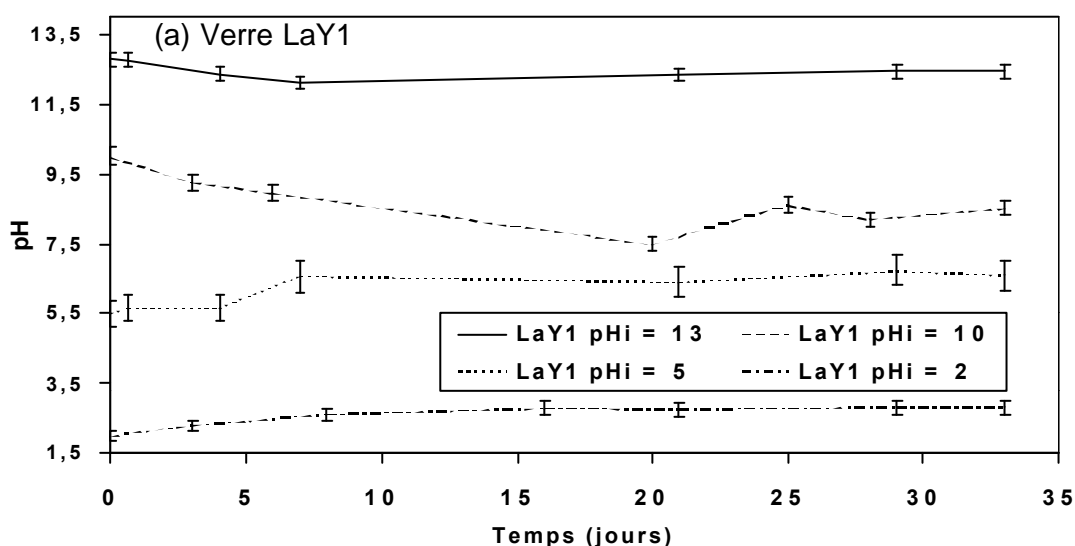
Afin de mieux comprendre l'influence du pH sur les mécanismes et la cinétique de dissolution des verres  $\text{LnYSiAlO}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Ce}$ ), des lixiviations statiques ont été menées à différents pH compris entre 2 et 13. Ces expériences ont porté principalement sur le verre LaY1 et son analogue au cérium CeY2, même si l'influence de la composition a été étudiée

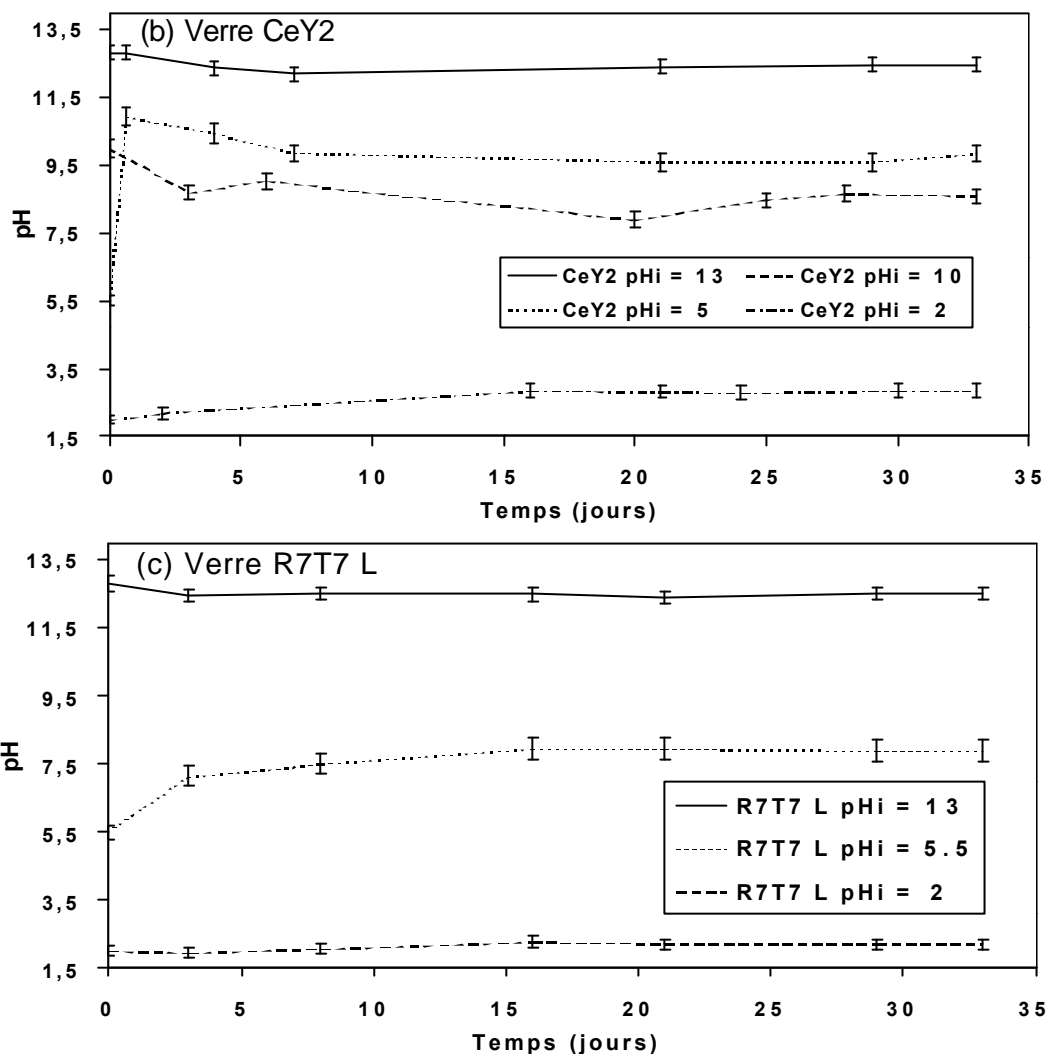
comme nous le verrons dans la partie IV-2-4. Les lixiviations ont été effectuées en conditions statiques (containers Téflon) sur des échantillons monolithiques polis à  $0.3 \mu\text{m}$  ( $S/V = 0.06 \text{ cm}^{-1}$  ;  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les milieux aqueux ont été préparés à partir de solutions diluées d'acide nitrique 1 N et de soude 1 N, afin d'obtenir les pH suivants : 2 ; 5,5 (eau bi-distillée  $\alpha$ Q-millipore) ; 10 ; 13. Le pH initial et le pH final après 1 mois de lixiviation seront notés  $\text{pH}_i$  et  $\text{pH}_f$  respectivement dans la suite. D'autres mesures de pH ainsi que des prélèvements de lixiviat ont été effectués tout au long des expériences afin de tracer l'évolution du pH et des relâchements en solution en fonction du temps. L'objectif de ces expériences est de mieux comprendre quelles sont les phases secondaires se formant lors de l'altération du verre à différents pH (à l'interface verre/solution ou en solution). Ces lixiviations doivent également permettre de déterminer si certains de ces composés néoformés sont susceptibles d'exercer un contrôle sur la dissolution générale du matériau. L'analyse complémentaire des lixiviats (IV-2-1) et des échantillons de verre altéré (IV-2-2) a permis de comparer les mécanismes de dissolution mis en évidence à ceux décrits dans la littérature (IV-2-3). Une attention particulière a été portée dans cette partie au comportement des terres rares, qui rappelons-le jouent le rôle de fantômes chimiques des actinides trivalents. Notons également que des expériences similaires (lixiviations à  $\text{pH}_i = 2, 5,5$  et 13) ont été menées sur un verre borosilicate alcalin de composition simplifiée (verre de type Cogema appelé "R7T7 L" par la suite, "L" pour "Light", composition exacte en annexe IV-2) qui a servi de point de comparaison en terme de durabilité chimique.

## IV-2-1 Analyse des lixiviats

### IV-2-1-1 Evolution du pH en fonction du temps

La figure IV-13 représente pour les trois verres : LaY1, CeY2 et R7T7 L, l'évolution libre du pH au cours de la lixiviation (pH initiaux fixés à 2, 5,5, 10 (sauf R7T7 L) et 13). L'incertitude sur les mesures de pH a été évaluée à  $\pm 0,2$  pour les valeurs inférieures à  $\text{pH} = 5$  et supérieures à  $\text{pH} > 8$ , et à  $\pm 0,4$  pour les valeurs comprises entre  $\text{pH} = 5$  et  $\text{pH} = 7$ .





**Figure IV-13 :** Evolution libre du pH en fonction du temps durant la lixiviation des verres LaY1 (a), CeY2 (b) et "R7T7 L" (c).

Une hausse brutale du pH dans les 1<sup>ers</sup> instants de la lixiviation est observée concernant le verre CeY2 altéré à  $pH_i = 5,5$  ( $pH_f \approx 10$ ). Ce verre se distingue ainsi des deux autres pour lesquels l'augmentation du pH est plus progressive ( $pH_f \approx 6,7$  et  $7,9$  pour LaY1 et R7T7 L respectivement). Nous reviendrons par la suite plus en détail sur cette particularité du verre CeY2 qui pourrait être liée à l'oxydation du  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$  durant l'altération.

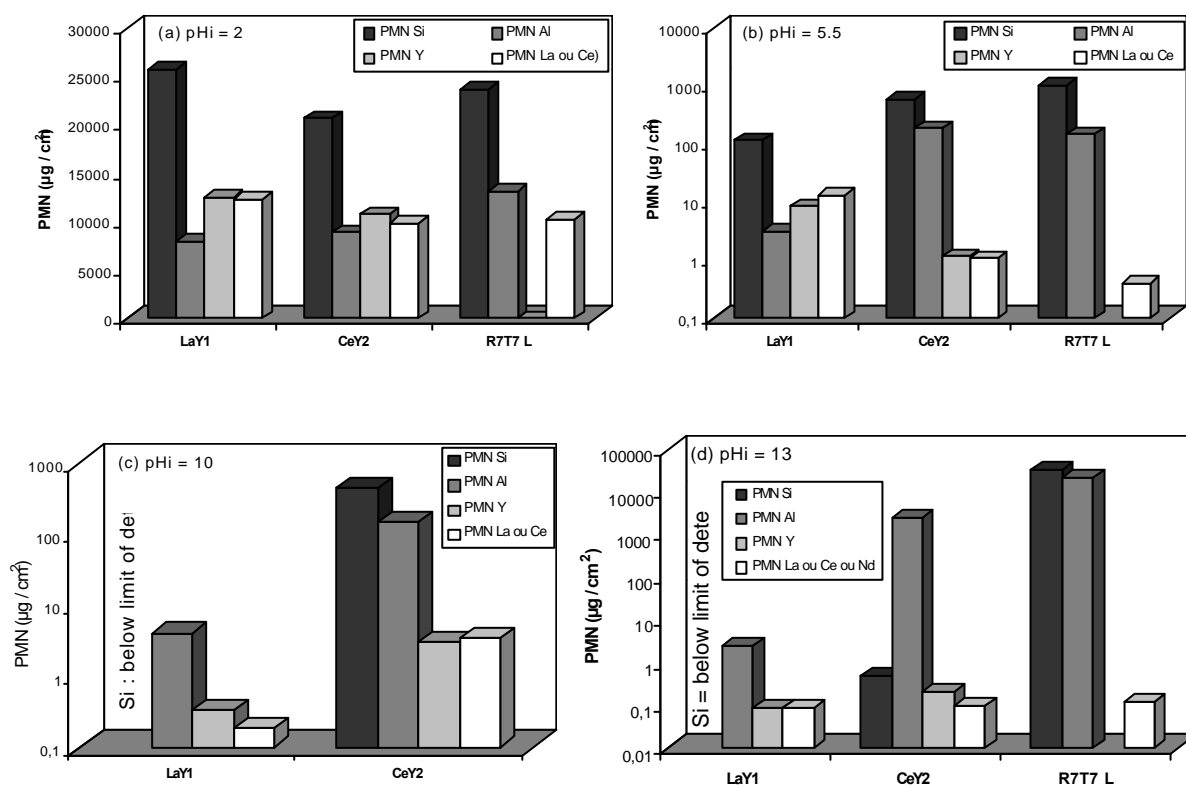
Une augmentation de pH est également observée lors des altérations à  $pH_i = 2$  pour les verres LaY1 et CeY2. Cette dernière conduit à une valeur finale supérieure à celle mesurée pour le verre R7T7 L :  $pH_f \approx 2,8$  pour LaY1 et CeY2 contre  $2,2$  pour R7T7 L. Dans le cas du verre R7T7 L, la hausse des pH initialement acides est consécutive à l'interdiffusion entre les protons de la solution et les ions alcalins contenus dans le verre [5-7]. Ce dernier point et l'allure comparable des trois courbes correspondant au pH initial 2, peuvent suggérer qu'un phénomène d'interdiffusion se produit également dans le cas des verres LaY1 et CeY2. Ce dernier implique, non plus des ions alcalins mais les cations  $La^{3+}/Ce^{3+}/Y^{3+}$  moins mobiles et plus chargés. Cette interdiffusion avec les protons de la solution doit résulter en la formation d'une couche hydratée en surface du verre et à la formation de trois groupements silanols ( $\equiv Si-OH$ ) pour un ion trivalent relâché. Cela pourrait expliquer la consommation plus

importante de  $H^+$  par les verres LaY1 et CeY2 par rapport au verre R7T7 L ( $pH_f$  supérieur pour les deux  $1^{ers}$ ) en milieu acide.

Concernant les pH initialement basiques, une légère baisse est observée au cours de la lixiviation pour chacun des verres ( $pH_i = 10 \rightarrow pH_f \approx 8,5$  et  $pH_i = 13 \rightarrow pH_f \approx 12,5$ ). Remarquons que l'étanchéité des containers Téflon est imparfaite et que l'équilibre des solutions avec l'atmosphère ambiante est susceptible d'entraîner une baisse sensible des pH initialement basiques par solubilisation du  $CO_2$  qui forme de l'acide carbonique au contact de la solution. Néanmoins, le fait que la baisse de pH observée pour les trois verres soit plus importante que celle mise en évidence pour le container de lixiviation vide (blanc) nous indique que cette évolution est bien en partie liée à la dissolution du matériau. Cela peut être la conséquence d'une consommation d'espèces "OH" par le verre dont certains éléments sont susceptibles de former des composés hydroxydes selon la réaction :  $M^{n+} + OH \leftrightarrow M(OH)_n$  ( $M = Al, La, Y$  et/ou  $Ce$ ). Dans l'hypothèse où ces composés sont retenus à l'interface verre/solution, l'analyse du solide devrait nous permettre de préciser quels sont les éléments impliqués dans ces phases secondaires (voir partie IV-2-2).

#### IV-2-1-2 Pertes de masse normalisées

Les pertes de masse normalisées ( $PMN_i$ , avec  $i = Si, Al, Y, La$  ou  $Ce$ ) mesurées après 1 mois de lixiviation aux différents pH sont représentées dans la figure IV-14 pour les trois compositions de verres. Les courbes complètes représentant les valeurs de PMN en fonction du temps (sur 1 mois) figurent par ailleurs dans l'annexe IV-5.



**Figure IV-14** : Pertes de masse normalisées :  $pH_i = 2$  (a), 5,5 (b), 10 (c) et 13 (d), après un mois de lixiviation pour les verres LaY1, CeY2 et R7T7 L

Pour l'expérience à  $pH_i = 2$ , le silicium est l'élément le plus relâché ( $PMN_{Si} \approx 20\ 000$  à  $25\ 000\ \mu g / cm^2$ ), alors que l'aluminium présente la valeur de PMN la plus faible si l'on

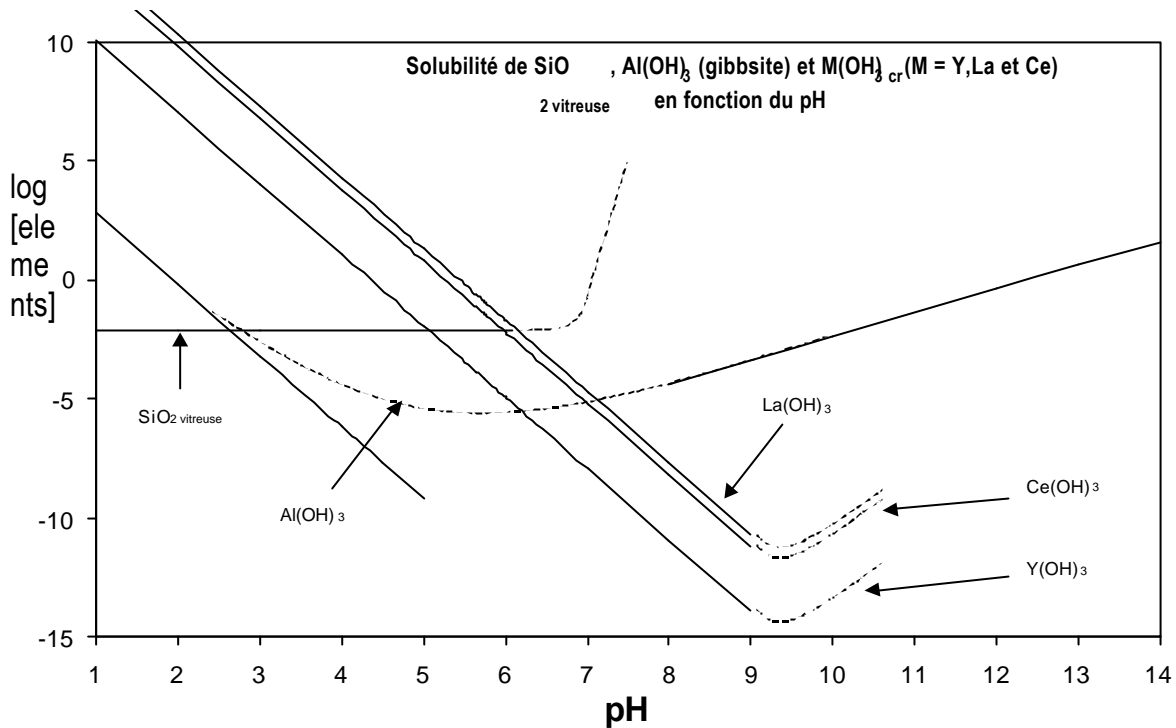
compare les deux verres LaY1 et CeY2. D'une manière générale, les relâchements mesurés en solution après 1 mois d'altération à  $\text{pH} \approx 2$  sont supérieurs à ceux mesurés pour les autres milieux aqueux. En particulier, les éléments Y et Ln (La ou Ce) sont nettement moins relâchés aux pH basiques avec des valeurs de  $\text{PMN}_Y$  et  $\text{PMN}_{La}$  situées entre 0,1 et  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Les relâchements normalisés en Al sont également très faibles à  $\text{pH}_i = 5,5$  et 10, avec des valeurs de  $\text{PMN}_{Al}$  comprises entre  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  et  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  pour le verre LaY1. Concernant le silicium, les teneurs mesurées en solution se sont avérées inférieures à la limite de détection pour les lixiviations à  $\text{pH} = 10$  et 13. Rappelons cependant sur ce point que la limite de détection du silicium par spectrophotométrie est nettement supérieure ( $[\text{Si}] < 0.2 \text{ ppm}$ ) à celle de l'ICP-MS ( $[\text{Al}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}] < 0.2 \text{ ppb}$ ) qui a été utilisée pour quantifier les autres éléments. L'absence de données pour le silicium sur les histogramme des figures IV-14(c) et 14(d) ne signifie donc pas forcément que la valeur de  $\text{PMN}_{Si}$  soit inférieure à celle trouvée pour l'aluminium par exemple.

Remarquons que les valeurs de PMN correspondant aux éléments formateurs de réseau (Si et Al) sont plus faibles dans le cas du verre LaY1 pour les  $\text{pH}_i \geq 5,5$  (maximales pour le verre R7T7 L lixivié à  $\text{pH}_i = 13$ ). En revanche, les relâchements en Y et Ce sont les plus faibles pour le verre au cérium altéré à  $\text{pH}_i = 5,5$ . Ces observations concernant les pertes de masse normalisées doivent cependant être corrélées à l'évolution du pH décrite pour chaque expérience. En effet, nous allons voir que les relâchements sont très dépendants des fluctuations de pH qui influent notamment sur la solubilité de certains composés susceptibles de se former en solution ou à l'interface verre/solution lors de la lixiviation.

#### IV-2-1-3 Solubilité des éléments en fonction du pH

Les courbes de solubilité (à  $90^\circ\text{C}$ ) des composés suivants en fonction du pH sont représentées dans la figure IV-15 :  $\text{SiO}_2$  vitreuse,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsite),  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  et  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Les données thermodynamiques utilisées pour tracer ces dernières, ainsi que les références bibliographiques correspondantes, sont reportées en annexe IV-3. Précisons que certaines données étaient manquantes et ont donné lieu à une extrapolation raisonnable des courbes (traits en pointillé sur la figure).



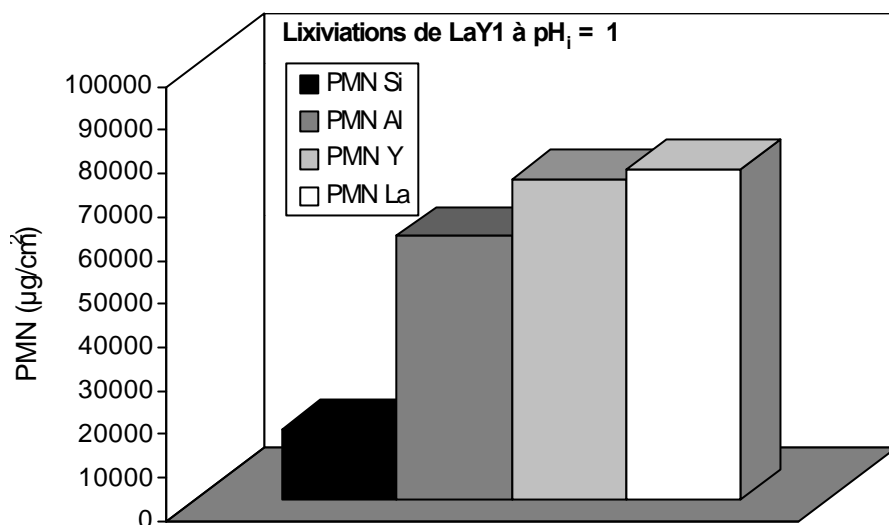


**Figure IV-15 :** Courbes " $\log[i] = f(\text{pH})$ " avec  $[i]$  la teneur totale de l'élément  $i$  en  $\text{mol.l}^{-1}$ , calculés à partir des constantes d'équilibre à  $90^\circ\text{C}$  (voir annexe IV-3).

Les hydroxydes de terres rares et d'yttrium semblent être les composés les plus insolubles pour un milieu aqueux de pH supérieur à 7, avec un minimum de solubilité vraisemblablement situé autour de  $\text{pH} = 9-10$  (si l'on se fie à l'allure de ces mêmes courbes à  $25^\circ\text{C}$ , voir annexe IV-3). Pour des pH supérieurs à 10, des composés plus complexes impliquant les terres rares sont susceptibles de se former, tels que  $\text{M}(\text{OH})_4^-$  ou des espèces polynucléaires comme par exemple :  $\text{M}_5(\text{OH})_9^{6+}$ ,  $\text{M}_6(\text{OH})_{10}^{8+}$  pour La, ou bien  $\text{M}_2(\text{OH})_2^{4+}$  et  $\text{M}_3(\text{OH})_5^{4+}$  pour Ce et Y [23-27]. Ces espèces contribuent à augmenter la solubilité de ces éléments à pH basique, ce qui peut notamment expliquer que les teneurs en Y et La (ou Ce) mesurées en solution soient plus importantes à  $\text{pH}_i = 13$  qu'à  $\text{pH}_i = 10$  (voir figure IV-14d).

L'allure incurvée de la courbe concernant la gibbsite est typique du caractère amphotère de l'aluminium. Cet élément est principalement présent sous la forme  $\text{Al}^{3+}$  pour des  $\text{pH} < 2,5$  et sous la forme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  pour des  $\text{pH} > 7$ . En revanche, entre  $\text{pH} = 2,5$  et  $\text{pH} = 7$ , la forme tri-hydroxyde peu soluble est prédominante, ce qui explique la minima observé à  $\text{pH} \approx 5-6$ . Cela concorde avec les faibles valeurs de  $\text{PMN}$  mesurées en solution pour Al dans le cas du verre LaY1 altéré à  $\text{pH}_i = 5,5$  (et aussi pour CeY2 et LaY1 altérés à  $\text{pH}_i = 2$ ).

Pour des milieux plus acides ( $\text{pH}$  inférieur à 2,5), la silice vitreuse semble être le composé le moins soluble des cinq. Remarquons cependant qu'à  $\text{pH} = 2,8$  ( $\text{pH}$  final des expériences à  $\text{pH}_i = 2$  pour LaY1 et CeY2) nous nous situons d'après ces courbes dans une zone intermédiaire où la silice et la gibbsite sont toutes deux peu solubles. Toutefois, si l'on se fie aux valeurs de  $\text{PMN}_{\text{Al}}$  reportées dans la figure IV-14a, il semblerait que Al soit moins relâché que Si, ce qui pourrait indiquer une solubilité légèrement moindre du premier élément dans ces conditions particulières. Afin de se placer dans des conditions où le silicium est effectivement le moins soluble des 5 éléments, une autre expérience de lixiviation a été menée sur le verre LaY1 à  $\text{pH}_i = 1$  (durée = 2 mois). Si la logique des courbes représentées dans la figure IV-15 était respectée, la valeur de  $\text{PMN}_{\text{Si}}$  devrait s'avérer nettement inférieure à celle de  $\text{PMN}_{\text{Si}}$  mesurée en solution après lixiviation (figure IV-16).



**Figure IV-16 :** Pertes de masse normalisées après 2 mois d'altération du verre LaY1 à  $pH_i = 1$ .

Le pH final de la solution après deux mois d'expérience est de 1,7. On constate bien sur cet histogramme que le silicium est l'élément le moins relâché des quatre. Ce dernier point ainsi que ce qui a été détaillé dans le paragraphe précédent pour les autres lixiviations permet de confirmer la corrélation forte entre la solubilité des composants individuels du verre et la cinétique de dissolution de ce dernier. Le pH constitue un facteur primordial sur les mécanismes de relâchements en solution, mais aussi sur les phénomènes de surface qui sont très importants dans le cas des verres LaY1 et CeY2. En effet, la sous-saturation de la solution vis à vis de Al et Si à pH basique indique que le passage en solution de ces éléments à  $pH_i = 13$  est freiné par la formation d'une pellicule protectrice. La même remarque peut être faite pour le verre LaY1 altéré à  $pH_i = 5,5$  vis à vis du lanthane et de l'yttrium. Dans ces deux cas, l'accumulation d'un élément très insoluble en surface du verre peut être d'un phénomène de passivation. Cette dernière impliquerait l'aluminium dans le cas du verre LaY1 altéré à  $pH_i = 5,5$  et Y+Ln (Ln = La ou Ce) dans le cas des verres LaY1 et CeY2 altérés à  $pH_i = 10$  et 13. Il s'avère en revanche que l'accumulation de Si (peu soluble) et/ou de Al en surface des verres altérés à  $pH_i = 2$  (et  $pH_i = 1$ ), ne présente pas le même effet protecteur vis à vis des relâchements en solution. Cela conduit aux forts relâchements en Y et La constatés pour les expériences menées à pH très acide.

Afin de mieux mettre en évidence quels sont les éléments les plus proches de leurs limites de solubilité respectives, les concentrations mesurées en solution après un mois de lixiviation ont été regroupées dans le tableau IV-5. Les solubilités théoriques (mol/l) des composés déjà utilisés dans la figure IV-15 sont également indiquées pour les valeurs de pH suivantes : 2,8, 5,5, 10 et 13. Les pH indiqués en rouge indiquent pour chaque élément les conditions pour lesquelles la teneur expérimentale se rapproche le plus de la valeur théoriquement synonyme de saturation. Rappelons que dans le cas du verre CeY2 altéré à  $pH_i = 5,5$ , le pH final est égal à environ 10 ; de même, précisons pour l'expérience à  $pH_i = 2$  que c'est le pH final ( $pH_f = 2,8$ ) qui a été pris en compte en raison de l'ambiguïté liée à la faible solubilité des éléments Si et Al.

Elément	Si (mol/l)				Al (mol/l)			
	2,8	5,5	10	13	2,8	5,5	10	13
pH	2,8	5,5	10	13	2,8	5,5	10	13
LaY1	7,48E-3	3E-5	2,5E-5	<2,5E-5	2,1E-3	8,44E-7	1,1E-6	6,8E-7
CeY2	6,02E-3	1,7E-4	1,3E-4	1,4E-3	2,3E-3	5,00E-5	3,9E-5	1,5E-6
R7T7 L	11,8E-3	5,2E-4	/	1,6E-2	9,2 <sup>4</sup>	1,05E-5	/	8,3E-4
Solubilité des composés de référence (T en Kelvin)*	7,0E-3 (363 K)	7,0E-3 (363 K)	1,9E-2 (298 K)	7,2E-3 (298 K)	2,4E-3 (363 K)	6.10E-10 (363 K)	10,0E-2 (298 K)	10,0E-5 (298 K)
Elément	Y (mol/l)				Ln (La, Ce or Nd) (mol/l)			
	2,8	5,5	10	13	2,8	5,5	10	13
pH	2,8	5,5	10	13	2,8	5,5	10	13
LaY1	1,32E-3	9,0E-7	3,5E-8	1,01E-8	1,3E-3	1,44E-6	2,1E-8	9,7E-9
CeY2	1,13E-3	1,3E-7	3,2E-7	2,21E-8	1,0E-3	1,15E-7	3,6E-7	1,0E-8
R7T7 L	/	/	/	/	1,5E-4	5,95E-9	/	< 2,0E-9
Solubilité des composés de référence (T en Kelvin)*	1,12E-7 (363 K)	1,2E-4 (363 K)	1,1E-14 (363 K)	10,0E-6 (298 K)	La 2,0E-10 (363 K) Ce 6,0E-9 (363 K) Nd 6,0E-8 (363 K)	2,2E-1 (363 K) 7,0E-2 (363 K) 7,0E-3 (363 K)	2,0E-11 (363 K) 6,0E-12 (363 K) 6,0E-13 (363 K)	> 2,0E-11 (298 K) > 6,0E-12 (298 K) 3,2E-6 (298 K)

\* SiO<sub>2</sub> vitreuse, Al(OH)<sub>3</sub> (Gibbsite), Ln(OH)<sub>3</sub> cr. (Ln = La, Ce or Nd)

**Tableau IV-5 :** Teneurs expérimentales mesurées en solution après 1 mois de lixiviation et solubilité théorique des composés suivants : SiO<sub>2</sub> vitreuse, Al(OH)<sub>3</sub> (gibbsite), Y(OH)<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub>, Ce(OH)<sub>3</sub> et Nd(OH)<sub>3</sub>.

La solution semble quasiment saturée en Al et Si à pH = 2,8 et 5,5, alors qu'à pH = 10 et 13 elle l'est plutôt vis à vis de Y et Ln. Cela montre bien quels sont dans chaque cas les éléments susceptibles de s'accumuler en surface du verre voire d'intervenir parfois sur la passivation de ce dernier comme nous l'avons vu précédemment. Remarquons cependant que les teneurs en Y et Ln mesurées en solution à pH<sub>i</sub> = 10/13 (et aussi les teneurs en Al à pH<sub>i</sub> = 5,5) se sont avérées légèrement supérieures à la solubilité théorique des phases hydroxydes correspondantes. Cela peut-être du à la présence de colloïdes et/ou de particules formés à l'approche de la saturation en solution et qui peuvent représenter une grande partie des teneurs mesurées après acidification des prélèvements pour analyse. La fraction de colloïdes/particules dans la teneur globale de chacun des éléments et pour chaque pH a été évaluée au moyen d'ultrafiltration avant acidification des lixiviats. Les résultats obtenus sont résumés dans la tableau IV-6.

Fraction de particules/colloïdes impliquant l'élément x *	x = Si (% mass.) LaY1 (CeY2)	x = Al (% mass.) LaY1 (CeY2)	x = Y (% mass.) LaY1 (CeY2)	x = Ln (% mass.) LaY1 (CeY2)
pH <sub>i</sub> ** = 2	5 % (20 %)	12% (17 %)	4% (13 %)	4% (15 %)
pH <sub>i</sub> ** = 5,5	1% (12 %)	23 % (82 %)	65 % (90 %)	71 % (97 %)
pH <sub>i</sub> ** = 10	< 1 % (")	≈ 20 % (76 %)	> 99 % (")	> 99% (")
pH <sub>i</sub> ** = 13	< 1 % (")	< 1 % (")	≈ 58 % (64 %)	≈ 93 % (98 %)

\* x = Si, Al, Y, La ou Ce, \*\* pH<sub>i</sub> : pH de la solution lixiviante au début de l'expérience

**Tableau IV-6 :** Pourcentages de colloïdes et/ou de particules dans les teneurs mesurées en solution, déterminés par ultrafiltration des lixiviats avant acidification.

Dans le cas de Y et Ln, la part des colloïdes/particules dans la teneur globale mesurée en solution à  $pH_i = 10$  s'élève à plus de 99 % (plus de 58 % à  $pH_i = 13$ ). Le pourcentage trouvé pour Al est également conséquent à  $pH_i = 5,5$  (% colloïdes/particules Al compris entre 23 % à 82 %), ce pH correspondant au minimum de solubilité de  $Al(OH)_3$ . Cela conduit à des teneurs en Al, Y et Ln surévaluées pour les prélèvements n'ayant pas subi d'ultrafiltration (redissolution des colloïdes et/ou des particules après acidification).

#### IV-2-1-4 Résumé et discussion

Pour chaque pH, le comportement des verres LaY1 et CeY2 est lié à la saturation de la solution vis à vis de l'un des éléments majeurs du verre qui a pour conséquence une accumulation de cet élément en surface durant la lixiviation. Ce phénomène peut conduire à la passivation du matériau qui s'est avérée particulièrement efficace à pH légèrement acide et basique (accumulation de Al, Y et/ou La). Cela explique les relâchements en solution très faibles mesurés pour ces deux verres en comparaison du verre R7T7 L, ce dernier s'étant révélé sensible en milieu basique. Le verre R7T7 L comporte du néodyme en quantité trop faible (annexe IV-2) pour que l'accumulation de cet élément en surface ne protège efficacement le matériau contre l'hydrolyse des liaisons Si-O et Al-O : teneur en Nd = 0,4 % at. pour le verre R7T7 L contre  $[La+Y] \approx 10$  % at. pour les verres LaY1 et CeY2. Cela conduit finalement à des relâchements importants en Al et Si ( $PMN_{Al}$  et  $PMN_{Si}$  élevés) pour ce verre, comme observé dans la figure IV-14d à  $pH = 13$ .

A pH acide ( $pH < 3$ ), l'accumulation en surface de Al et/ou Si ne semble pas protéger les verres contre le relâchement en Y et Ln (Ln = La, Ce ou Nd) plus solubles. Ainsi, les propriétés des verres LaY1, CeY2 et R7T7 L sont comparables dans un tel milieu avec des valeurs de PMN du même ordre de grandeur dans les trois cas.

Si l'on s'attarde sur la comparaison entre les verres LaY1 et CeY2, on remarque que le second présente des valeurs de  $PMN_{Al}$  et  $PMN_{Si}$  plus importantes à  $pH_i = 10$  et 13. Cette différence ne peut pas s'expliquer, comme dans le cas des expériences à  $pH_i = 5,5$ , par une hausse du pH durant l'altération rendant plus soluble ces deux éléments (voir figure IV-13). Rappelons que les lixiviations en mode dynamique ont révélé l'existence d'une couche enrichie en  $Ce^{4+}$  en surface du verre CeY2 après altération. Une oxydation des ions  $Ce^{3+}$  initialement présents dans le verre sain en ions  $Ce^{4+}$  est également possible, voir probable, en mode statique. L'analyse des échantillons de verre altérés est nécessaire à ce stade pour corroborer et compléter les informations apportées ici par l'analyse des lixivats.

#### ☛ Points à retenir de la partie IV-2-1 :

❖ *Les points à retenir de l'analyse des lixivats après lixiviation des verres à différents pH sont :*

- La **hausse du pH** pour l'expérience en milieu initial distillé ( $pH_i = 5,5$ ), probablement liée à l'**oxydation de  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$**  durant l'altération.

- La présence en solution de **colloïdes et/ou de particules** impliquant une grande partie des éléments Y, Ln et/ou Al selon le pH.

- Les **relâchements plus importants en Al et Si** à  $pH_i = 13$  **pour le verre CeY2** par rapport au verre LaY1 (passivation apparemment plus efficace du verre au lanthane).

❖ *On retiendra aussi d'une manière plus générale :*

- Les **faibles relâchements à pH basique** pour les verres LaY1 et CeY2 par rapport au verre R7T7 L

- La bonne **corrélation entre la solubilité** individuelle des composés de référence choisis et les **relâchements expérimentaux**, notamment pour le verre au lanthane.

- Dans le cas du verre LaY1, le contrôle du passage en solution des autres éléments par des phases impliquant **Si et Al à pH < 6** et **Y et Ln à pH 10 et 13**.

- Dans le cas du verre CeY2, le contrôle du passage en solution des autres éléments par une phase impliquant **Ce(IV), quel que soit le pH**.

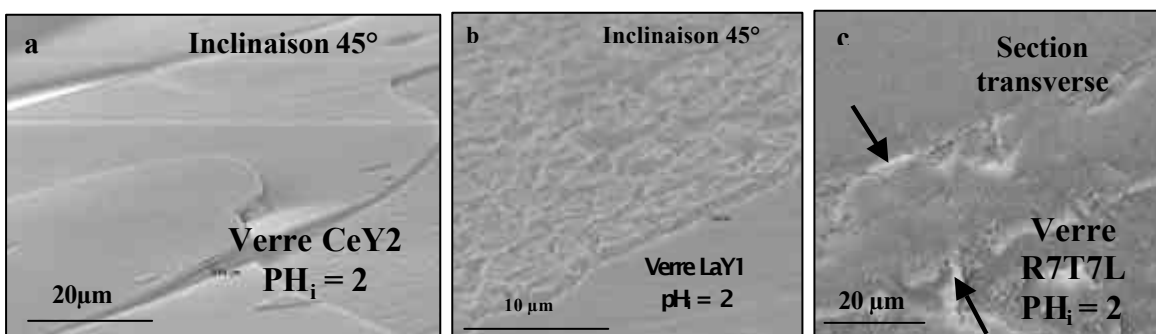
## IV-2-2 Analyse des verres altérés aux différents pH

### IV-2-2-1 Images en électrons secondaires (MEB)

La surface des verres altérés dans différentes conditions de pH a tout d'abord été observée en électrons secondaires puis a été caractérisée en émission X (MEB-EDS). Des sections transverses ont été préparées pour certains échantillons afin d'évaluer les épaisseurs concernées par les variations superficielles de composition.

→ Verres altérés à  $pH_i = 2$  :

Afin d'évaluer l'épaisseur de la couche d'altération formée en surface des verres CeY2 et LaY1 durant la lixiviation, des clichés ont été effectués sur des échantillons dont la surface a été inclinée à  $45^\circ$  (figure IV-17a et 17b). Dans le cas du verre R7T7 L, l'altération concernant une épaisseur plus importante, l'échantillon a été découpé transversalement puis placé dans de la résine afin de réaliser la photo représentée dans la figure IV-17c.



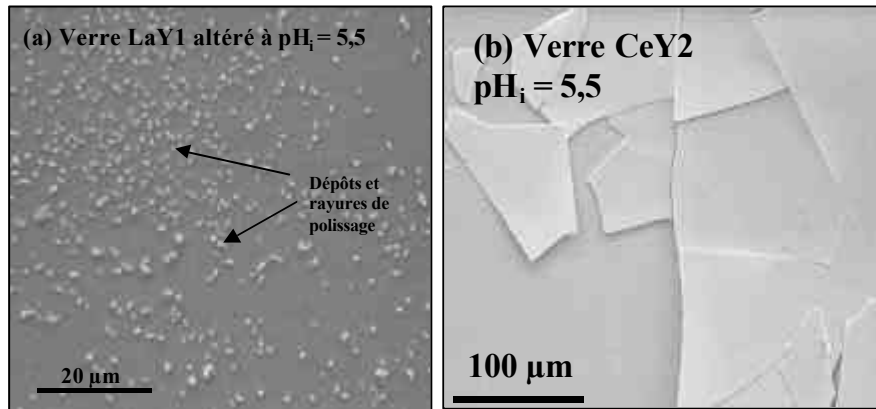
**Figure IV-17 :** Images en électrons secondaires des verres CeY2 (a), LaY1 (b)(surface inclinée de  $45^\circ$ ) et R7T7 L (c) (section transverse) altérés 1 mois à  $pH_i = 2$ .

Bien que d'épaisseurs comparables ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ), les pellicules d'altération formées en surface des verres LaY1 et CeY2 présentent une morphologie assez différente. Pour le premier, il s'agit d'une couche très lisse et craquelée alors que pour le second, cette dernière présente une morphologie beaucoup plus rugueuse. La photo réalisée sur la section transverse

du verre R7T7 L montre pour sa part une couche d'altération superficielle épaisse de 20 à 25  $\mu\text{m}$ . Dans les trois cas, la couche de surface semble bien démarquée, voir désolidarisée, du verre sous-jacent ce qui indique que l'altération s'est propagée selon un front bien défini, de la surface vers la profondeur du matériau.

→ Verres altérés à  $\text{pH}_i = 5,5$  :

Les clichés obtenus sur les verres LaY1 et CeY2 altérés à  $\text{pH}_i = 5,5$ , sont représentés dans la figure IV-18.

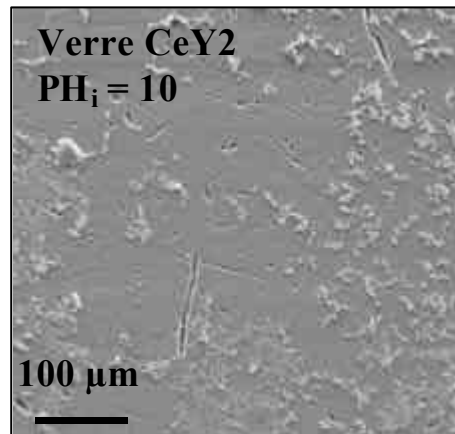


**Figure IV-18 :** Images en électrons secondaires de la surface des verres LaY1 (a) et CeY2 (b) après lixiviation pendant 1 mois ( $\text{pH}_i = 5,5$ ).

Le verre LaY1 présente localement quelques défauts en surface (trous et/ou dépôts) sans toutefois qu'aucune couche d'altération homogène ne soit observée. Dans le cas du verre CeY2, en revanche, une croûte très lisse de quelques microns est clairement visible. Cette dernière est craquelée et laisse apparaître par endroits le solide sous-jacent qui présente quelques trous et rayures. Aucune réminiscence des rayures induites par le polissage du verre n'est par ailleurs visible en surface de la pellicule d'altération, ce qui pourrait indiquer qu'il ne s'agit pas de la surface du verre initial qui se serait désolidarisée du reste du solide durant la lixiviation. Il est donc probable que cette couche d'altération soit un produit secondaire néoformé par reprecipitation à partir de la solution, ou par recondensation in situ à l'interface verre/solution. Enfin, concernant le verre R7T7 L altéré dans les mêmes conditions que les deux autres verres, très peu de traces de corrosion ont été observées (quelques trous et rayures provenant du polissage initial).

→ Verres altérés à  $\text{pH}_i = 10$  :

Aucune couche d'altération n'a été observée sur le verre LaY1 altéré à  $\text{pH}_i = 10$ . La surface semble très similaire à celle du verre non altéré avec seulement quelques trous et rayures de polissage que l'érosion a fait ressortir par endroits. Concernant le verre CeY2 en revanche quelques dépôts d'aspect pelucheux sont observés (figure IV-19).

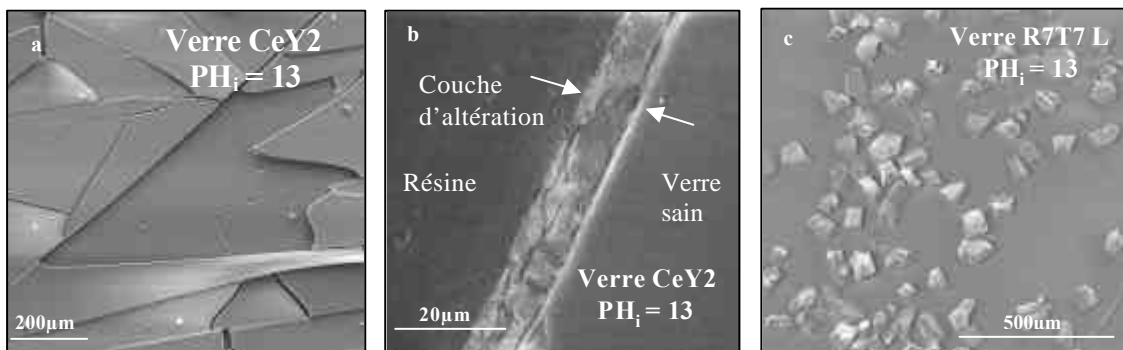


**Figure IV-19 :** Images en électrons secondaires de la surface du verre CeY2 après lixiviation pendant 1 mois ( $pH_i = 10$ ).

Ce dépôt très fin ne couvre pas toute la surface du verre et ne constitue pas une pellicule d'altération comparable à celle formée à  $pH_i = 5,5$  (voir figure IV-18). Cela semble indiquer tout comme pour le verre LaY1 que la corrosion est moindre à  $pH = 10$  par rapport à  $pH = 5,5$  ce qui concorde avec l'analyse des lixiviats.

→ Verres altérés à  $pH_i = 13$  :

Le verre LaY1 ne présente aucune pellicule d'altération visible après altération à  $pH = 13$  pendant un mois, contrairement aux verres CeY2 et R7T7 L en surface desquels on observe une couche relativement épaisse (figure IV-20a : incidence normale ; figure IV-20b : section transverse). Dans le cas du verre R7T7 L cependant, cette dernière s'est avérée très fragile et s'est désolidarisée du verre sous-jacent durant la manipulation de l'échantillon. Une partie de la pellicule effritée a été récupérée et placée sur un scotch graphité afin d'effectuer le cliché de la figure IV-20c.



**Figure IV-20 :** Images en électrons secondaires après lixiviation pendant 1 mois ( $pH_i = 13$ ) de la surface (a) et d'une section transverse (b) du verre CeY2 ; des morceaux restant de la pellicule d'altération du verre R7T7 L (c).

L'épaisseur de la pellicule d'altération formée en surface des verres CeY2 et R7T7 L est de  $10 \mu\text{m}$  et  $25 \mu\text{m}$  respectivement. La couche d'altération semble moins friable dans le cas du verre CeY2 et se maintient plus en surface du solide sous-jacent même si des craquelures sont observées. Le solide situé en dessous de cette pellicule présente une surface

presque intacte avec seulement quelques trous et rayures par endroits, évoquant les imperfections dues au polissage initial du verre.

#### IV-2-2-2 Analyse en émission X induite (MEB-EDS)

L'analyse en émission X a pour but de corréler les traces de corrosion (dépôts locaux, pellicules, trous) avec d'éventuelles variations de composition. La quantification des spectres d'émission X obtenus dans le cas des verres LaY1 et CeY2 est résumée dans le tableau IV-7. Les teneurs atomiques y sont indiquées de telle sorte que la somme des pourcentages soit égale à 100% (traitement avec le logiciel de dépouillement IdFix<sup>TM</sup>).

Elément	Raie X	Verre sain (% at.)		pH <sub>i</sub> = 2 (% at.)		pH <sub>i</sub> = 5,5 (% at.)		pH <sub>i</sub> = 10 (% at.)		pH <sub>i</sub> = 13 (% at.)	
		LaY1	CeY2	LaY1	CeY2	LaY1	CeY2	LaY1	CeY2	LaY1	CeY2
O	K $\alpha$	61,4	61,2	63,7	63,7	62,7	67,1	61,6	64,5	60,2	71,1
Al	K $\alpha$	13,1	13,1	9,5	5,8	12,6	4,2	10,7	6,7	11,1	0,9
Si	K $\alpha$	14,6	14,7	18,0	15,3	14,1	10,0	16,6	11,0	17,0	8,1
Y	La	5,5	5,5	4,4	1,3	5,3	9,6	5,5	9,3	5,8	10,0
Ce or La	La	5,4	5,5	4,3	13,9	5,2	8,9	5,5	8,5	5,9	9,9

*Tableau IV-7 : Résultats de la quantification des spectres ponctuels d'émission X (MEB-EDS) pour chaque composition de verre altérés à différents pH.*

L'interprétation de ces chiffres a été effectuée en mettant l'accent sur différents points : une comparaison entre les verres LaY1 et CeY2 a tout d'abord été effectuée ; puis un intérêt plus particulier a été porté sur le verre LaY1 altéré à pH<sub>i</sub> = 5,5 et 2 ; enfin le cas du verre R7T7 L a été traité avant de conclure par un résumé des épaisseurs altérées et des variations de composition superficielle mises en évidence dans chaque cas.

#### → Comparaison entre LaY1 et CeY2 :

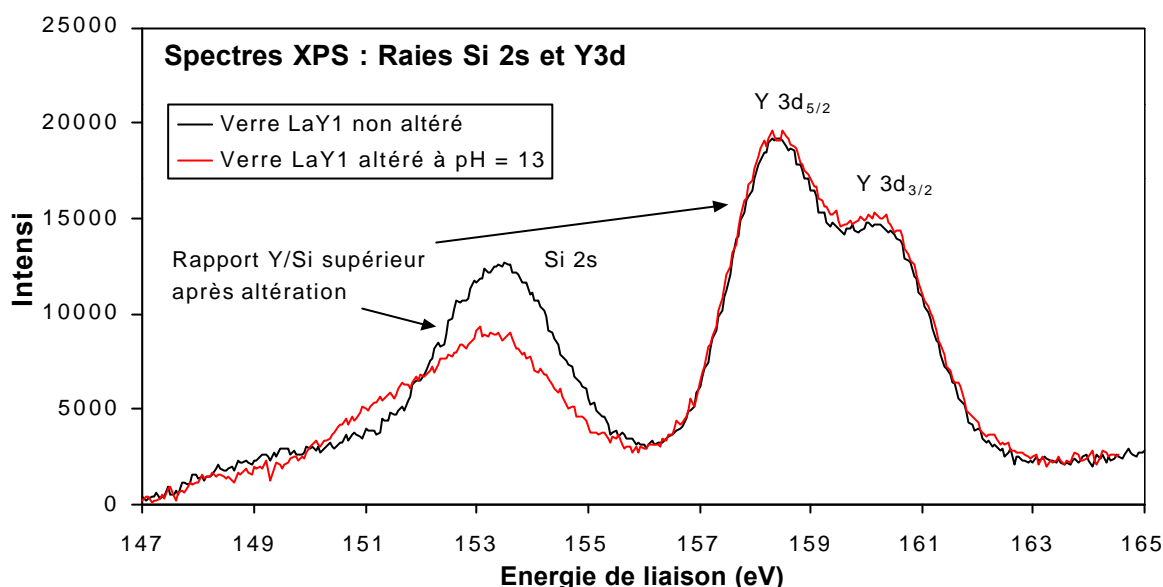
Le verre au cérium présente une surface enrichie en cérium pour tous les pH, alors que le verre LaY1 à une surface appauvrie en lanthane après lixiviation à pH<sub>i</sub> = 2. Cet enrichissement superficiel important en cérium peut être corrélé avec une oxydation des ions Ce<sup>3+</sup> en ions Ce<sup>4+</sup> durant la lixiviation. En effet, ce phénomène a déjà été observé lors des lixiviations dynamiques et est lié à la formation d'une couche superficielle riche en Ce(IV) qui retient également l'yttrium.

Un appauvrissement notable en Al et Si est par ailleurs observé en surface du verre au cérium quelque soit le pH. Cela est vraisemblablement lié (concernant l'expérience à pH<sub>i</sub> = 5,5) à la forte augmentation du pH constatée dans la figure IV-13b. Ce phénomène provient de la réaction d'oxydation du cérium (éq. IV-17) qui entraîne une consommation de H<sup>+</sup> et donc une solubilité accrue de Al et Si. Un appauvrissement important en Al et Si est également constaté en surface des verres CeY2 altérés à pH initialement basiques (pH<sub>i</sub> = 10 et 13) par rapport aux verres LaY1. L'analyse des lixiviats indiquait déjà des pertes de masse normalisées en Al et Si plus importantes pour le verre au cérium (figure IV-14c et 14d). Cette



différence entre verre au lanthane et verre au cérium ne peut pas s'expliquer cette fois-ci par une modification du pH de la solution dans l'un des cas (évolution du pH comparable selon la voir figure IV-13). Une possible explication, s'appuyant sur les travaux de Bunker et al., ainsi que ceux de Sen, sera développée dans la discussion de la partie IV-2-4-2 ci-après [40-41].

Concernant le verre LaY1 altéré à  $pH_i = 13$ , la couche d'altération s'est avérée plus superficielle (quelques nanomètres) que celle formée en surface du verre CeY2 (quelques microns). Une expérience XPS a permis d'obtenir le spectre correspondant aux raies Si 2s et Y 3d du verre LaY1 non altéré et altéré à  $pH_i = 13$  (figure IV-21).

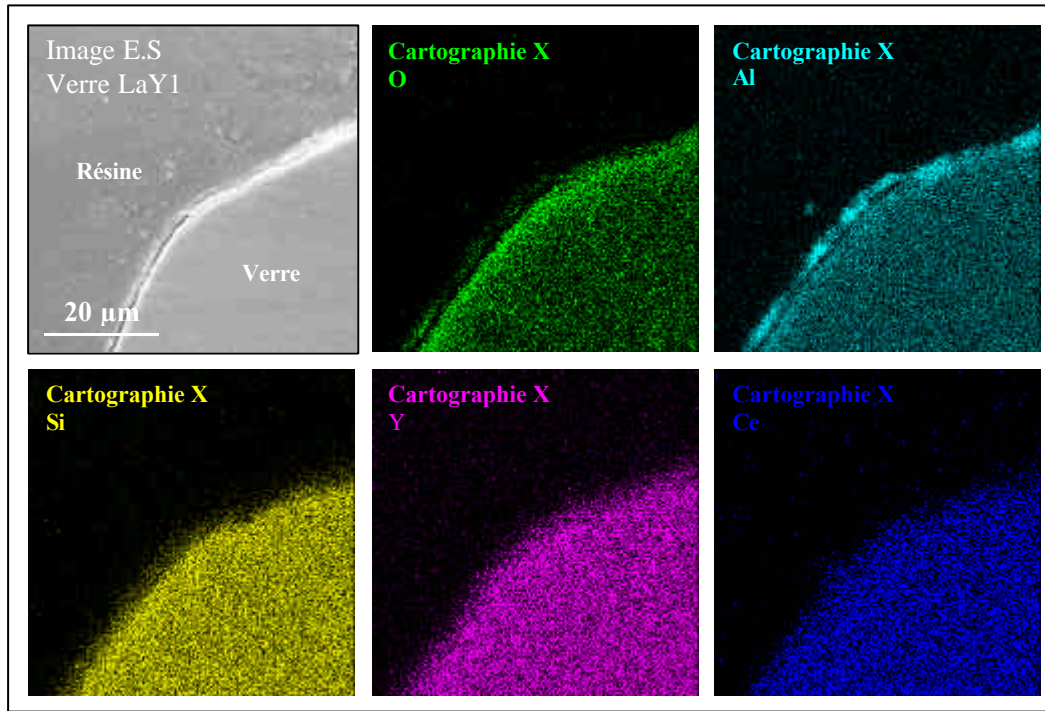


**Figure IV-21** : Spectres XPS (raies Si 2s et Y 3d) du verre LaY1 non altéré et altéré 1 mois à  $pH_i = 13$  en mode statique

Le rapport entre les aires des pics Y 3d et Si 2s avant et après altération indique que la surface du verre lixivié s'est enrichie en yttrium relativement au silicium sur au moins 5 nm (profondeur d'analyse en XPS). Cet enrichissement en yttrium (et peut-être aussi en La) semble donc constituer une protection particulièrement efficace contre le passage en solution des autres éléments constitutifs du verre. On remarque également qu'une composante supplémentaire est venue s'ajouter au pic de silicium dans le cas du verre altéré (courbe rouge vers 151-152 eV). Ce signal peut provenir d'une différence de conductivité entre la phase superficielle contenant du silicium après altération et le verre sain (effet de charge impliquant un déplacement des pics).

#### → Cas du verre LaY1 altéré à $pH_i = 5,5$ :

Nous n'avons pas réussi à caractériser par cette technique la nature des dépôts observés en électrons secondaires en surface du verre LaY1 altéré à  $pH_i = 5,5$ . Cela est peut-être dû à leur petite taille ou à leur dissémination sur la surface. La technique RBS s'est avérée plus efficace dans ce cas et a montré qu'il s'agissait de dépôts enrichis en Y. Nous reviendrons cependant sur ce point dans le chapitre V au moment d'aborder l'influence des irradiations aux ions lourds sur le comportement à l'altération. Par ailleurs, des cartographies X élémentaires (MEB-EDS) ont été réalisées sur une coupe transverse de ce même échantillon (figure IV-22).

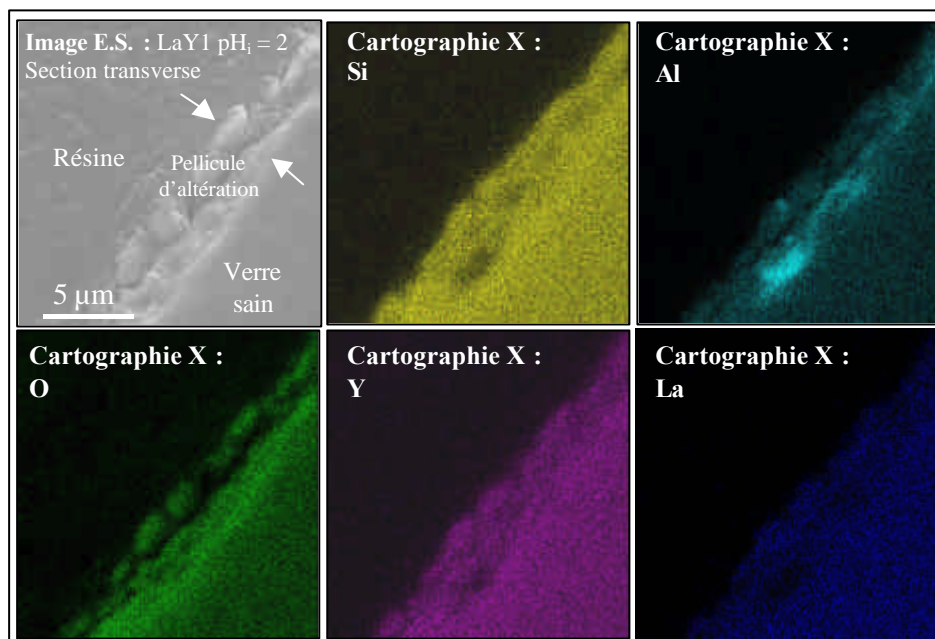


**Figure IV-22 :** Cartographies X élémentaires réalisées au MEB-EDS sur une section transverse du verre LaY1 altéré à  $pH_i = 5,5$ .

La surface du verre semble présenter un enrichissement général en oxygène ainsi que des zones enrichies en aluminium (couche moins homogène avec des points très enrichis). On peut donc conclure, sur ce verre, à un enrichissement général en aluminium avec formation par dessus cette couche de petits dépôts micrométriques enrichis en yttrium.

→ Cas du verre LaY1 altéré à  $pH_i = 2$  :

La surface du verre LaY1 altéré à  $pH_i = 2$  est enrichie en Si et appauvrie en Al sur une profondeur d'au moins  $1\ \mu\text{m}$  (profondeur concernée par l'analyse). Une coupe transverse de cet échantillon a été réalisée afin de réaliser des cartographies X élémentaires sur la tranche ainsi préparée (figure IV-23). Rappelons que le pH de la solution à la fin de cette lixiviation était de 2,8, valeur pour laquelle le silicium et l'aluminium sont tous deux relativement insolubles en comparaison des éléments Y et La.



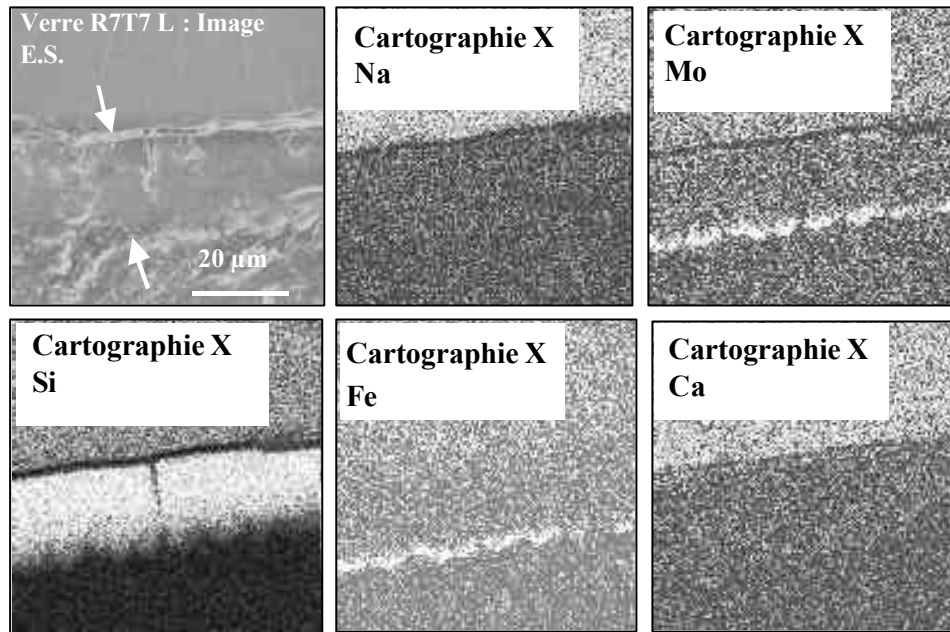
**Figure IV-23 :** Cartographies X élémentaires réalisées au MEB-EDS sur une coupe transverse du verre LaY1 altéré 1 mois en mode statique à  $pH_i = 2$

On observe une zone superficielle de 2-3  $\mu\text{m}$  dans laquelle le silicium est présent alors que l'aluminium semble y être moins concentré. Notons que cela se traduit lors de l'analyse en incidence normale sur la surface par un enrichissement relatif en Si par rapport aux autres éléments (pourcentages calculés afin de boucler à 100%), et ce, même si la teneur absolue en surface reste comparable à la teneur en Si dans le volume du verre d'après ces cartographies.

On observe par ailleurs, des points d'enrichissement très nets en aluminium situés sous cette 1<sup>ère</sup> épaisseur (que l'on appellera gel de silice). Cela peut signifier que l'aluminium ( et aussi à priori Y et La) est plus passé en solution que le silicium dans les 1ers moments de l'altération (rappel: Si moins soluble que les autres éléments à  $pH_i = 2$ ). Puis, après augmentation du pH (interdiffusion  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+} \leftrightarrow \text{H}^+$ ), l'aluminium moins soluble à  $pH = 2,8$  (pH final) qu'à  $pH = 2$  (pH initial), s'est accumulé en subsurface (sous le gel de silice), donnant lieu localement à des enrichissements tels que ceux observés sur la figure IV-22\_A1. Cette explication sera reprise plus en détails dans la partie IV-2-4-1 sur la base de modèles de dissolution décrits dans la littérature.

→ Cas du verre R7T7 L:

L'analyse des morceaux restant de la pellicule d'altération (figure IV- 20c) a montré un enrichissement très net en Ca+Fe+Nd et un appauvrissement marqué en Na-Al-Si-Mo. Concernant l'échantillon altéré à  $pH_i = 2$ , des cartographies X ont été réalisées sur une section transverse de l'échantillon placé dans de la résine (figure IV-24).



**Figure IV-24 :** Cartographies X élémentaires sur une section transverse d'un échantillon de verre R7T7 L altéré à  $\text{pH}_i = 2$  pendant 1 mois.

La zone superficielle du verre est très nettement appauvrie en Na et Ca et enrichie en Si sur environ 20 µm. Un liseré fortement enrichi en Mo et Fe est observé en extrême surface sur 1 à 2 µm. Ces deux derniers éléments sont peu solubles à pH acide et forment ainsi une fine pellicule superficielle qui ne semble toutefois pas protéger très efficacement le verre contre le passage en solution des éléments alcalins et alcalino-terreux.

→ Résumé des épaisseurs altérées :

L'épaisseur des pellicules d'altération en surface des verres, ainsi que les enrichissements (et appauvrissements) superficiels correspondants constatés par analyse au MEB EDS sont résumés dans la tableau IV-8.

pH initial	Verre LaY1			Verre CeY2			Verre R7T7 L		
	Ep. alt. (µm) *	+ **	- **	Ep. alt. (µm) *	+ **	- **	Ep. alt. (µm) *	+ **	- **
$\text{pH}_i = 2$	1 µm	Si, Al	Y, La	1 µm	Ce, Y	Al, Si	2-3 µm et 25 µm	Fe, Mo Si	/
$\text{pH}_i = 5.5$	2-3 µm	Al, Y, La	Si	2-3 µm	Ce, Y	Al, Si	2-3 µm	/	Na
$\text{pH}_i = 10$	Quelques nm	Y, La	Al, Si	1-2 µm	Ce, Y	Al, Si	/	/	/
$\text{pH}_i = 13$	Quelques nm	Y, La	Al, Si	10-12 µm	Ce, Y	Al, Si	2 µm et 25 µm	Ca, Fe, Nd	Na

\*Ep. alt. = Epaisseur altérée ; \*\* + / - = Enrichissement / appauvrissement élémentaire superficiel

**Tableau IV-8 :** Epaisseur et composition de la couche superficielle mise en évidence par MEB-EDS sur les verres LaY1, CeY2 et R7T7 L lixiviés à  $\text{pH}_i = 2, 5.5, 10$  (sauf R7T7) et 13.

Ces épaisseurs peuvent être comparées à celles calculées sur la base des relâchements en silicium mesurés en solution (E.E.V.A. =  $PMN/densité\ du\ verre = épaisseur\ équivalente\ de\ verre\ altéré$ ) et qui sont regroupées dans la tableau IV-9.

	LaY1	CeY2	R7T7 L
$pH_i = 2$	67,6 $\mu m$	54,4 $\mu m$	62,3 $\mu m$
$pH_i = 5,5$	0,310 $\mu m$	1,55 $\mu m$	2,75 $\mu m$
$pH_i = 10$	0,0107 $\mu m$ (d'après $PMN_{Al}^*$ )	1,17 $\mu m$	/
$pH_i = 13$	0,0068 nm (d'après $PMN_{Al}^*$ )	6,28 $\mu m$ (d'après $PMN_{Al}^*$ )	84,4 $\mu m$

\* Epaisseurs calculées à partir de  $PMN_{Si}$  ou  $PMN_{Al}$  selon lequel des deux éléments est le plus relâché en solution

**Tableau IV-9 :** Epaisseurs équivalentes de verre altéré (E.E.V.A.), calculées sur la base des relâchements en silicium (ou en aluminium) mesurés en solution.

Ce tableau fournit une idée des profondeurs concernées par les modifications de composition superficielles induites par l'altération. On constate que les valeurs trouvées pour les  $pH_i = 5,5, 10$  et  $13$  sont assez concordantes avec les valeurs reportées dans le tableau IV-8. Concernant le  $pH_i = 2$  en revanche les valeurs calculées à partir des relâchements en silicium mènent à des profondeurs d'altération bien supérieures à la couche visible en surface des échantillons lixiviés. Cela indique que le verre est entièrement passé en solution sur plusieurs dizaines de microns et que la couche de quelques microns observée en surface du verre après 1 mois de lixiviation ne constitue en réalité que l'épaisseur sur laquelle le verre n'est que partiellement hydrolysé (avant destruction totale du réseau).

D'une manière générale, ces résultats montrent que les verres LaY1 et CeY2 présentent une meilleure durabilité chimique à  $pH_i = 2$  et  $pH_i = 13$  que le verre R7T7 L qui lui, semble présenter une assez bonne résistance à l'altération à  $pH_i = 5,5$ .

☛ Points à retenir de la partie IV-2-2 :

*Les points à retenir de cette sous-partie concernant l'analyse des verres altérés à différents pH sont les suivants :*

- Les verres au lanthane sont **superficiellement enrichis en : Al et Si** après lixiviation à  **$pH_i = 2$  et  $5,5$  ; en Y et La** après lixiviation à  **$pH_i = 10$  et  $13$** .

- Les verres au cérium sont superficiellement **enrichis en Ce quelque soit le pH** du milieu lixiviant.

- La durabilité chimique des verres LaY1 et CeY2 est **meilleure à  $pH_i = 10$**  et est aussi **très bonne à  $pH_i = 13$** , surtout pour LaY1.

- L'**épaisseur de la couche d'altération** formée en surface des verres LaY1 et CeY2 à  $pH_i = 5,5$  et  $13$  est **inférieure** à celle formée en surface du **verre R7T7 L**.

### IV-2-3 Influence de la composition du verre

Les pertes de masse normalisées pour les verres LaY1, LaY2, LaY3, CeY1 et CeY2 lixiviés un mois à  $pH_i = 2, 5,5$  et  $13$  sont représentées dans la figure IV-25.

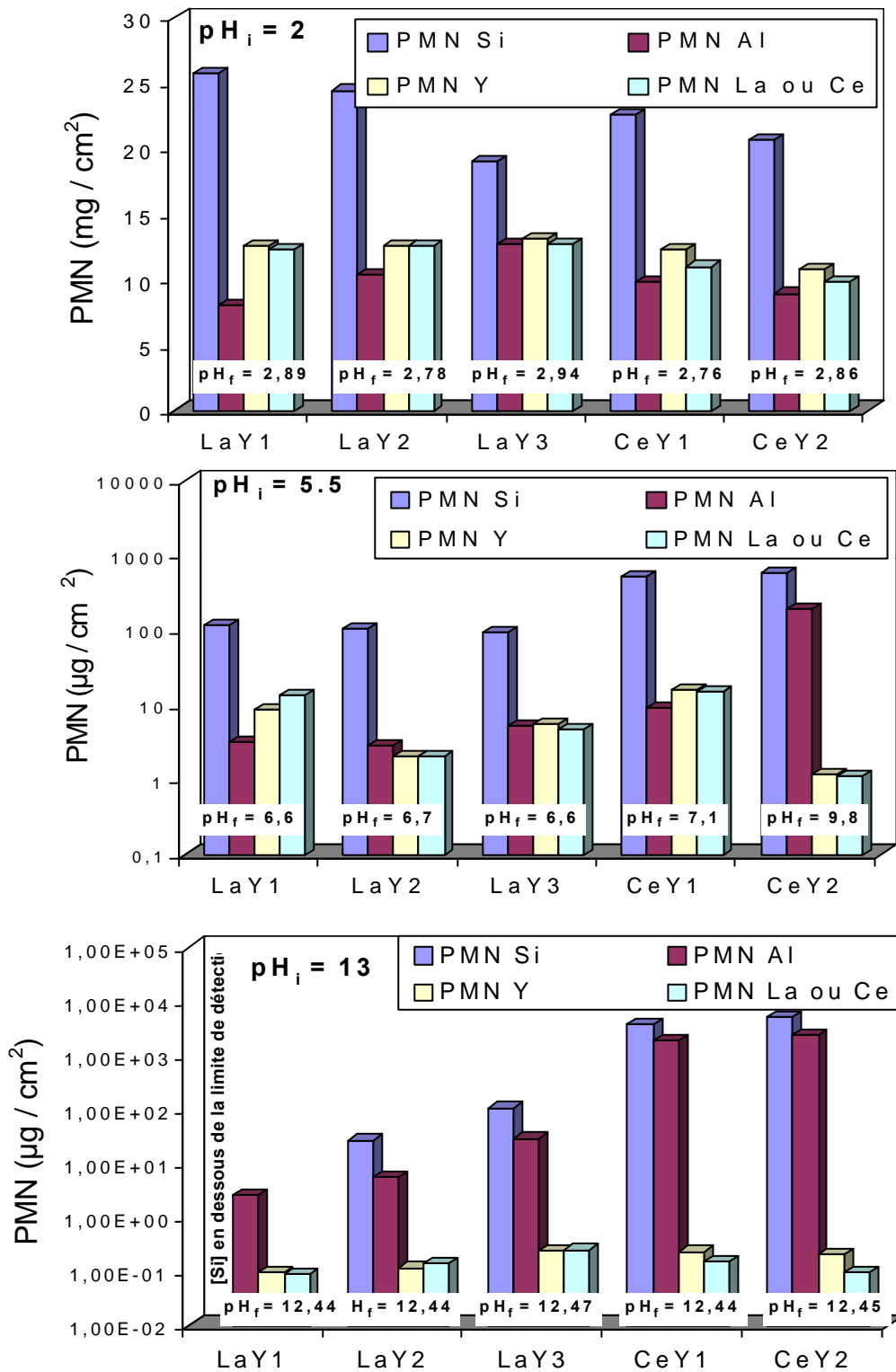


Figure IV-25 : Pertes de masse normalisées pour les verres LaY<sub>i</sub> (i = 1 à 3) et les verres CeY<sub>j</sub> (j = 1 à 2) altérés pendant 1 mois à  $pH_i = 2, 5,5$  et  $13$ .

L'interprétation de ces résultats a été effectuée séparément pour chaque pH avec ici pour objectif la comparaison des différentes compositions de verre en terme de tenue générale à l'altération.

→ Lixiviations à  $pH_i = 2$  :

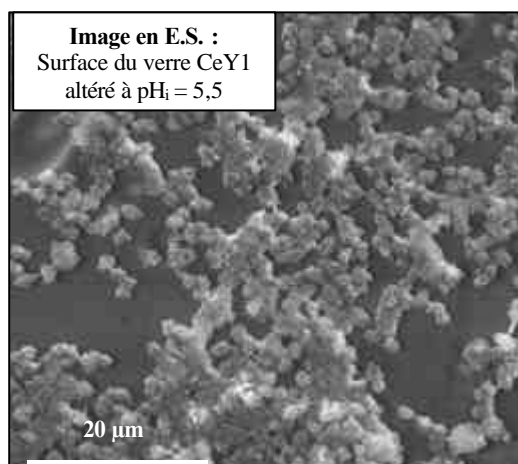
Les verres LaY1 et CeY2 altérés à  $pH_i = 2$  semblent présenter les valeurs de  $PMN_{Al}$  les plus basses. Ces deux compositions sont les plus riches en Al ce qui pourrait signifier que cet élément joue un rôle important sur la durabilité chimique du verre (voir tableau III- ?). Concernant les éléments Y et La, les valeurs de pertes de masse normalisées sont similaires pour les trois verres au lanthane, alors que le verre CeY2 présente des relâchements en Y et Ce (et Si) sensiblement inférieurs.

L'analyse de ces verres au MEB-EDS a montré que les verres au lanthane présentaient tous une surface enrichie en Si+Al après lixiviation, sans toutefois que ne soit observée de démarcation très nette entre zone enrichie et verre sous-jacent. Une pellicule superficielle plus homogène (enrichie en Ce(IV)) est en revanche observée en surface des verres au cérium (figure IV-17a). La démarcation entre cette pellicule et le verre sous-jacent est très visible dans ce dernier cas suggérant un front d'avancement de l'altération bien défini.

→ Lixiviations à  $pH_i = 5,5$  :

Pour cette valeur de pH, le verre LaY2 semble se distinguer des autres compositions de verre par des relâchements en Al, Y et La particulièrement faibles. Comme il s'agit du verre le plus riche en Y+La, cela pourrait signifier que le facteur important est peut-être l'efficacité et/ou la vitesse de passivation de la surface, liée à l'accumulation superficielle de La+Y. Si l'on fait l'hypothèse que l'élément qui contrôle la dissolution du verre est celui dont la valeur de PMN est la plus faible, on arrive à la conclusion qu'il s'agit de Al pour LaY1, de Y et/ou La pour LaY2, de Al et/ou Y et/ou La pour LaY3 ( $PMN_{Al} \approx PMN_Y \approx PMN_{La}$  comparables), de Al pour CeY1 et de Y et/ou Ce pour CeY2. On voit donc que la composition a une grande influence sur l'élément qui va s'accumuler le plus en surface du verre, puis éventuellement contrôler le passage en solution des autres éléments durant l'altération.

Concernant les verres au cérium, remarquons que le verre CeY2 se distingue du verre CeY1 par un  $pH_f$  situé autour de 10 (contre  $pH_f = 7,1$  pour CeY1) et par des valeurs de  $PMN_{Al}$  et  $PMN_{Si}$  plus élevées après 1 mois de lixiviation. Par ailleurs, de petits dépôts d'aspect "pelucheux" ont été observés en électrons secondaires en surface du verre CeY1 (figure IV-26).



**Figure IV-26 :** Image en électrons secondaires de la surface du verre CeY1 altéré 1 mois à  $pH_i = 5,5$  en mode statique à  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ce type de dépôt n'est pas comparable à la pellicule relativement épaisse observée en surface du verre CeY2 altéré dans les mêmes conditions (voir figure IV-18b). Il pourrait s'agir d'une étape précédant la formation de la pellicule homogène d'altération, laquelle pourrait se former suite à une accumulation importante de ces dépôts en surface. Des études XPS ont montré que ces dépôts étaient enrichis en Ce(IV), on peut donc faire l'hypothèse que la teneur initiale en Al au sein du verre joue un rôle dans l'ampleur de l'oxydation du cérium durant l'altération. Ainsi, le verre CeY1 (qui contient le moins d'aluminium) serait sujet à une oxydation en surface ce qui concorde avec la faible augmentation de pH observée par rapport au cas du verre CeY2 ( $pH_f = 7,1$  pour CeY1 et  $pH_f \approx 10$  pour CeY2). Une tentative d'explication et de modélisation sous forme de schémas est développée en annexe IV-4 pour tenter de mieux comprendre la différence de comportement observée entre ces deux verres.

→ Lixiviations à  $pH_i = 13$  :

Les pertes de masse normalisées à  $pH_i = 13$  suivent la hiérarchie suivante pour les différentes compositions de verre : PMN LaY1 < PMN LaY2 < PMN LaY3 < PMN CeY1  $\approx$  PMN CeY2. L'yttrium et la terre rare sont les éléments les plus retenus en surface du verre durant la lixiviation quelle que soit sa composition, alors que l'aluminium et le silicium sont nettement plus relâchés. Le verre LaY1 semble être le plus durable à ce pH, toutes compositions confondues, alors que les deux verres au cérium apparaissent comme étant plus sensibles en milieu basique.

L'analyse des verres altérés au MEB-EDS n'a révélé que peu de traces de corrosion à la surface des verres au lanthane. On peut néanmoins supposer qu'il sont tous légèrement enrichis en Y (sur quelques dizaines voir quelques centaines de nanomètres) à l'image de ce qui a été montré pour le verre LaY1 (voir spectre XPS, figure IV-21). Les verres CeY1 et CeY2 présentent tous deux après lixiviation une pellicule d'altération très lisse, craquelée par endroits et épaisse de quelques microns (voir figure IV-20a).



#### ☉ Points à retenir de la partie IV-2-4 :

❖ *Parmi les informations pertinentes mises en évidence dans cette sous-partie, on peut noter que :*

- Les verres LaY1 et CeY2 semblent être les **plus durables à pH = 2**, alors qu'à **pH = 13**, le verre LaY1 présente la meilleure tenue. Ces verres correspondent aux compositions **les plus riches en Al**.

- Les **deux verres au cérium n'ont pas le même comportement** à pH = 5,5, en raison de leur teneur en aluminium différente. Cela pourrait être lié à une **oxydation moindre du cérium** trivalent dans le cas du verre le moins riche en Al.

- Il semblerait que la **teneur plus forte en Y** du verre LaY2 joue sur la **rétenion plus importante de cet élément** (et de La) en surface à pH= 5,5 alors que pour le verre LaY1 (riche en Al), c'est **Al qui est le plus retenu**.

❖ *D'une manière plus générale si l'on considère la somme des PMN ( $PMN_{Al} + PMN_{Si} + PMN_{Y} + PMN_{Ln}$ ) pour chaque verre altéré à un pH donné, on obtient la hiérarchie suivante en terme de durabilité chimique :*

$$\begin{aligned} \text{pH}_i = 2 & : \text{CeY2} > \text{CeY1} > \text{LaY1} > \text{LaY3} > \text{LaY2} \\ \text{pH}_i = 5,5 & : \text{LaY2} \approx \text{LaY3} > \text{LaY1} > \text{CeY1} > \text{CeY2} \\ \text{pH}_i = 13 & : \text{LaY1} > \text{LaY2} > \text{LaY3} > \text{CeY1} > \text{CeY2} \end{aligned}$$

Remarque 1 : Le classement obtenu à  $\text{pH}_i = 5,5$  pour les verres au cérium est faussé par la hausse du pH qui rend le silicium et l'aluminium plus solubles.

Remarque 2 : On peut rapprocher ces résultats des calculs thermodynamiques effectués dans la partie III-3 et qui prédisaient que :

- le verre LaY3 était le plus durable (vrai à  $\text{pH}_i = 5,5$ )
- l'oxydation du cérium rend les verres CeYSiAlO plus durables (vrai à  $\text{pH}_i = 2$ )

### IV-2-4 Discussion sur les mécanismes de dissolution

Le comportement à l'altération des trois verres étudiés ici a été interprété sur la base de modèles de dissolution et de descriptions trouvées dans la littérature. Dans le cas du verre LaY1, les modèles proposés par Oelkers et Gislason [28] (et Oelkers [29]) ainsi que l'approche développée par Furrer et Stumm [30] ont été retenus afin de rendre compte au mieux des phénomènes observés.

#### IV-2-4-1 Verres au lanthane

Les expériences de lixiviation qui ont été réalisées sur ce verre ont permis de souligner la forte corrélation entre la solubilité individuelle de ses différents constituants et sa tenue générale à l'altération. En particulier, l'expérience menée à  $\text{pH}_i = 1$  peut-être décrite selon le

mécanisme de dissolution proposé par Oelkers et Gislason pour des minéraux (et les verres) multioxydes.

→ Modèle d'échange protonique de Oelkers et Gislason :

Ces auteurs ont montré que la vitesse d'hydrolyse des liaisons métal-oxygène dans les silicates multioxydes est corrélée à la vitesse de dissolution des oxydes simples (loin des conditions de saturation de la solution). Ainsi, un processus d'échange métal-proton se produit successivement pour tous les cations contenus dans le matériau selon la force des liaisons mises en jeu avec l'oxygène pour chacun d'entre eux. Dans notre cas et selon cette description, ce processus devrait donner lieu au passage en solution sur une certaine épaisseur tout d'abord de Y et La, puis de Al (échange  $M^{3+} \leftrightarrow 3H^+$ , avec  $M = Al, Y$  ou  $La$ ). C'est bien ce qui a été observé lors de la lixiviation à  $pH_i = 1$ , qui a conduit à des relâchements en Y et La supérieurs à ceux mesurés en solution pour Al, et à la formation d'un gel de silice de plusieurs microns en surface du verre. L'aluminium est le dernier élément à quitter la surface du verre après le silicium, c'est donc lui qui selon Oelkers et Gislason contrôle la vitesse de formation des tétraèdres silicatés partiellement libérés restant en surface du matériau. Ces unités silicatées sont appelées complexes précurseurs car leur passage en solution se fera, préférentiellement à d'autres tétraèdres encore entourés d'atome d'aluminium [31-32]. Ainsi, une fois tous les atomes d'aluminium passés en solution sur une certaine épaisseur, seul reste le squelette silicaté en surface du matériau (parfois appelé gel d'altération). La vitesse de dissolution de ce gel correspond alors au modèle décrit par Grambow et basé sur l'affinité chimique du silicium [33].

Le modèle de Oelkers et Gislason s'applique bien au verre LaY1 altéré à pH très acide et en conditions éloignées de la saturation. En revanche, il ne tient pas compte des effets observés lors des expériences précédentes à  $pH > 2$  et qui sont liés à la faible solubilité des éléments constitutifs du verre. Le modèle de Furrer et Stumm est plus apte à décrire l'influence du pH sur les mécanismes de dissolution mis en jeu dans ces conditions.

→ Modèle de protonation de surface de Furrer et Stumm :

Ces auteurs stipulent que la vitesse de dissolution d'un minéral simple est contrôlée par la concentration de complexes précurseurs formés en surface du matériau par adsorption de protons ("surface protonation model"). En conséquence, la vitesse de dissolution d'un minéral simple, par exemple  $\delta-Al_2O_3$ , sera minimale au pH appelé pH de charge nette de surface nulle ("zero net surface charge" → " $pH_{zns}$ ") et augmente aux pH inférieurs ou supérieurs à cette valeur. Dans le cas de la gibbsite, la valeur du  $pH_{zns}$  correspond au minimum de solubilité de l'aluminium en solution :  $pH_{pzc} \approx 5-6$  (voir figure IV-15).

Pour des minéraux ou des verres multioxydes, comme par exemple les verres LaYSi AlO, les valeurs de  $pH_{pzc}$  correspondent aux minima de solubilité des différents composants majeurs du matériau. En effet, il se trouve que chacun des composants individuels du verre est en teneur suffisamment importante pour que son accumulation en surface conduise à un ralentissement notable du passage en solution des autres éléments. Cela est rendu possible par l'absence d'ions alcalins ou alcalino-terreux qui auraient pour effet d'augmenter l'accès au réseau par l'eau et les ions  $H^+$  provenant de la solution, ce qui nuirait à la formation d'une pellicule superficielle homogène et dense. Dans le cas du verre LaY1, l'élément le plus insoluble contenu dans le verre au pH considéré sera le plus susceptible de contrôler la dissolution globale du verre. Ainsi on observe qu'à  $pH_i = 5,5$ , il s'agit de l'aluminium (mais aussi de Y, également assez insoluble à ce pH) alors qu'à  $pH = 10$  et  $13$ , ce sont plutôt les éléments Y et La qui viennent s'accumuler en surface et contribuent ainsi à la passivation du

matériau. Le rôle passivant des deux derniers éléments à pH basique peut par ailleurs être illustré par les travaux récents menés sur les métaux et ayant pour sujet le dépôt de films minces protecteurs constitués d'oxydes et/ou d'hydroxydes de terres rares et d'yttrium [34-36].

#### IV-2-4-2 Verres au cérium

Dans le cas du verre au cérium, les mécanismes et la cinétique de dissolution sont principalement influencés par l'oxydation du cérium qui conduit à une pellicule de surface enrichie en  $Ce^{4+}$  pour toute la gamme de pH allant de 2 à 13. Cette pellicule enrichie en  $Ce^{4+}$  a déjà été observée et ses propriétés utilisées pour la passivation d'alliages métalliques [37-39]. On peut citer notamment l'étude de Crossland et al. qui a permis de mettre en évidence la formation d'une pellicule de  $CeO_2$  relativement pure en surface d'un alliage métallique Al-Ce placé en condition d'oxydation anodique (électrolyte de pH = 8,3 à 12) [37]. Cette couche superficielle résultant de l'oxydation des atomes de cérium et de leur migration vers la surface s'est par ailleurs avérée très protectrice contre la corrosion du matériau. Les propriétés de ce type de pellicule ont donné lieu à d'autres expériences et notamment des dépôts de films minces à partir d'une solution (électrolyte) contenant du cérium (III) ( $Ce(NO_3)_3$  ou  $Ce(Cl)_3$ ). Xingwen et al. ont montré que ce type de dépôt effectué sur un alliage d'aluminium conduisait à une couche superficielle mixte :  $CeO_2 + Ce(OH)_4$ , de caractère amorphe [38]. Des conclusions similaires ont été proposées par Geary et al. dans le cas d'un alliage Sn-Zn sur lequel une couche d'oxyde/hydroxyde de Ce(IV) a été déposée [39]. Ces auteurs ont par ailleurs indiqué que l'aspect de cette pellicule superficielle évoquait de la "boue séchée et craquelée" selon leurs termes (images au microscope électronique à balayage). Cette dernière description correspond tout à fait à ce qui est observé en surface des verres au cérium après altération (figure IV-18), ce qui pourrait signifier qu'il s'agit également dans notre cas d'un composé mixte de type ( $CeO_2 + Ce(OH)_4$ ). L'équilibre proposé (éq. IV-17) pour l'oxydation du cérium suppose une consommation de protons, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de pH observée lors de la lixiviation à  $pH_i = 5,5$ . Cependant, une autre réaction impliquant les espèces OH intervient peut-être à pH basique. On peut s'appuyer sur les travaux de Bunker et al. [40-41], ainsi que de ceux de Sen [42], pour tenter d'expliquer les relâchements en Al importants mesurés en solution à pH basique. Ils ont montré que la vitesse de dissolution d'un minéral ou d'un verre dépendait de l'ouverture de sa structure. Ce facteur influe sur la pénétration de l'eau et donc sur la vitesse d'hydrolyse des liaisons qui forment le réseau. Dans notre cas, l'oxydation du cérium est susceptible de créer des pores de taille suffisante pour augmenter l'incorporation de l'eau dans le verre. D'après la description de la structure faite par Sen, cela donnerait lieu à une hydrolyse préférentielle des liaisons Al-O situées à proximité des atomes de cérium. Les trois paramètres jouant sur les relâchements élémentaires mesurés en solution pour ce verre sont donc :

- l'augmentation des pH initialement acides
- la faible solubilité du composé formé en surface du verre (probablement  $CeO_2$ )
- l'augmentation de l'ouverture du réseau vitreux du fait de l'oxydation du cérium

Les premier et troisième points favorisent tous deux le passage en solution de Al et Si dont les liaisons avec l'oxygène au sein du verre sont préférentiellement hydrolysées à pH basique. Le second point contribue lui à retenir en surface le cérium et l'yttrium dont les teneurs en solution se sont avérées très faibles pour tous les pH. L'oxydation du cérium pose par ailleurs la question du potentiel redox de l'eau naturelle susceptible de venir éroder le colis en condition de stockage géologique profond. Le facteur déterminant pourrait être la

teneur en oxygène dissous dans l'eau argileuse ou granitique selon la roche hôte choisie. Ces dernières étant confinées en profondeur, elles sont relativement appauvries en  $O_2$ , ce qui pourrait signifier une réduction des risques d'oxydation au contact de la matrice de confinement. Néanmoins d'autres facteurs entrent en jeu comme la teneur en matière organique ou en agents complexants qui peuvent également mener à une modification des mécanismes et cinétiques de dissolution [43].

#### IV-2-4-3 Verre R7T7 L

Concernant le verre R7T7 L, les mécanismes de dissolution ont été abondamment étudiés et décrits dans la littérature [3-4, 5-9]. L'échantillon altéré à  $pH_i = 2$  présente en surface une déplétion en Na sur environ  $25 \mu m$ , corrélée avec un enrichissement en silicium sur la même profondeur. La forte mobilité des ions alcalins contribue à la pénétration de l'eau au sein du verre, au travers de l'interdiffusion avec les protons de la solution. Une fine pellicule de surface, riche en éléments peu solubles (Mo et Fe), s'est également formée par dessus le gel sur  $1$  à  $2 \mu m$ . Ajouté à l'importante épaisseur du gel de silice, cela peut contribuer à diminuer sensiblement les relâchements en solution, une fois l'équilibre établi entre la solution et le verre. A pH basique, le verre R7T7 L ne bénéficie pas de la protection apportée par l'accumulation de terres rares en surface comme dans le cas des verres CeY2, et surtout LaY1. La teneur en néodyme de ce verre est en effet probablement trop faible pour bloquer le passage en solution des autres éléments, comme le sodium très mobile, par exemple ( $Nd \approx 0,4 \%$  at. dans le verre R7T7 L, contre  $La(Ce) \approx 5 \%$  at. dans les verres LaY1 et CeY2). Les liaisons Al-O et Si-O très sensibles à pH basique sont ainsi beaucoup plus exposées à l'hydrolyse, les ions hydroxyl jouant le rôle de catalyseur. Remarquons néanmoins que les éléments Ca, Nd et Fe forment une très fine pellicule par dessus la couche d'altération.

### Conclusions

On voit donc que les terres rares et l'yttrium en quantité importante et l'absence de modificateurs alcalins (ou alcalino-terreux) confèrent aux verres LaYSiAlO et CeYSiAlO une durabilité chimique remarquable à pH proche de la neutralité et surtout à pH basique. Ce comportement se distingue de celui des verres alcalins qui eux sont très sensibles à pH basique et plus durables à pH acide. La tenue à l'altération des verres LaY et CeY est particulièrement bonne à pH légèrement basique (pH autour de 10) car ces conditions correspondent au minimum de solubilité des terres rares et de l'yttrium. Ce dernier point est très intéressant dans le cadre du stockage en site géologique profond lorsque l'on sait que l'eau naturelle argileuse susceptible de venir éroder le colis nucléaire, et donc le verre de confinement, présente un pH légèrement basique ( $pH \approx 8-9$ ). L'accumulation en surface des verres d'éléments insolubles (Al, Y et/ou Ln selon le pH du milieu aqueux) conduit à une passivation du matériau même dans des conditions de renouvellement permanent de la solution, ce qui explique les difficultés rencontrées pour déterminer la vitesse initiale de dissolution du verre. Les vitesses déterminées lors des expériences en Soxhlet se sont avérées inférieures, d'un facteur dix, à la valeur de  $V_0$  trouvée pour le verre borosilicate alcalin R7T7.

D'une manière plus générale, les verres LaYSiAlO et CeYSiAlO se sont révélés plus durables que le verre R7T7 de composition allégée dans un milieu statique de pH supérieur à 5. Par ailleurs la comparaison des différentes compositions de verres LnYSiAlO élaborés (Ln = La ou Ce) a permis de mettre en évidence le rôle joué par l'aluminium. En effet, les verres comportant la plus forte teneur en Al se distinguent des autres par leurs faibles relâchements en solution dans la plupart des conditions de lixiviations mises en œuvre (verres LaY1 et CeY2).

L'autre fait majeur mis à jour par cette étude est l'oxydation du cérium initialement trivalent dans le verre durant l'altération, qui conduit à la formation d'une pellicule d'altération amorphe en surface (probablement du  $\text{CeO}_2$ ), et ce, quelque soit le pH. Cette dernière retient efficacement l'yttrium et rend le verre plus durable que les verres au lanthane à  $\text{pH} = 2$ . En revanche, elle se révèle moins protectrice à pH basique, contre les relâchements en Si et Al. L'ouverture du verre engendrée par cette oxydation pourrait être à l'origine d'une incorporation d'eau plus importante conduisant à une forte hydrolyse des liaisons formatrices du réseau vitreux. La multivalence du cérium joue donc un rôle crucial dans le comportement à la lixiviation tout à fait particulier des verres CeYSiAlO. Ce paramètre pourrait se révéler de la plus haute importance lorsque l'on sait que les actinides mineurs destinés à être vitrifiés (Np, Cm ou Am) sont également multivalents et sont donc susceptibles de s'oxyder ou de se réduire selon le potentiel redox imposé par le milieu aqueux.

## Références

- [1] S. Guillopé, Thèse, Université de Rennes 1 (1999)
- [2] L. Bois, M.J. Guittet, N.Barré, P. Trocellier, S.Guillopé, M.Gautier, P. Verdier and Y.Laurent, *J. Non Cryst. Solids* 276, 181-194 (2000)
- [3] G. Leturcq, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1998)
- [4] G. Leturcq, G. Berger, T. Advocat and E. Vernaz, *Chemical Geology*, 160, 39-62 (1999)
- [5] F. Delage, T. Advocat, E. Vernaz, CEA-Conf-10571, Meeting de la SFMC (1991)
- [6] E.Y. Vernaz, et J.L. Dussossoy, *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue N°1, pp. 13-22 (1992)
- [7] T. Advocat, J.L. Crovisier et E. Vernaz, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 313, Série II, p.407-412 (1991)
- [8] F. Delage et J.L Dussossoy, CEA-Conf-10485, Meeting, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV (1990)
- [9] N. Jacquet Francillon, Les verres dans les stockages, DCC, Rapport CEA-R-5656, (1994)
- [10] L. Merli, *Radiochimica Acta* 74, 37-43 (1996)
- [11] A.R. Felmy, D. Rai et R. W. Fulton, *Radiochimica Acta* 50, 193-204 (1990)
- [12] S.A Carroll, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 57, pp. 3383-3393 (1993)
- [13] *The Chemistry of Silica*, Ralph K. Iler, Wiley N.Y. (19 ? ?)
- [14] E. Vernaz, T. Advocat et J.L. Dussossoy, *Ceramic Transactions*, 9, 175-185 (1990)
- [15] T. H. Elmer et M.E. Nordberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41 N°12 (1958)
- [16] C.H. Baes and R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley N.Y. (1976)
- [17] J. Tirira, Y. Serruys, P. Trocellier, Forward recoil spectrometry applications to hydrogen determination in solids, *Plenum Press New York (lieu d'edition) (1996)*
- [18] O. Gunnarson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* 28, p.4315 (1983)
- [19] A. Kotani and H. Ogasawara, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 60, p.257 (1992)
- [20] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand and L. Hilaire, *Surf. Interf. Anal.* 20, p.508 (1993)
- [21] T. Nakano, A. Kotani and J.C. Parlebas, *J. Phys. Soc. Jpn.* 5, p.2201 (1987)
- [22] N. Thromat, M. Gautier-Soyer and G. Bordier, *Surface Science*, 345, p.290-302 (1996)
- [23] G. Biedermann et L. Ciavatta, *Ark. Kemi.* 22(22), 253 (1964)
- [24] G. Biedermann et L. Ciavatta, *Acta. Chem.. Scand.* 15, 1347 (1961)
- [25] G. Biedermann et L. Ciavatta, *Acta. Chem.. Scand.* 16, 2221 (1962)
- [26] T. Amaya, H. Kakihana et M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, 1720 (1973)
- [27] K.A. Burkov, L.S. Lilich, D.N. Nguyen et A. Yu. Smirnov, *Zh. Neorg. Khim.* 18, 1513 (1973) ; *Russ. J. Inorg. Chem.* 18, 797 (1973)
- [28] E.H. Oelkers and S. R. Gislason, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, N°21, pp.3671-3681 (2001)
- [29] E.H. Oelkers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, N°21, pp.3703-3719 (2001)
- [30] G. Furrer and W. Stumm, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp. 1847-1860 (1986)
- [31] P. Hartman and W.G. Perdok, *Kon. Nederl. Akad. Wet. Proc.*, B55, 134-136 (1952)
- [32] P. Hartman and W.G. Perdok, *Acta Cryst.*, 8, 49-52, 521-524, 525-529 (1955)
- [33] B. Grambow, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 44, 15-27 (1985)
- [34] F. mansfield, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 36, N°10, pp. 1063-1071 (2000)
- [35] F. Maurel, P. Leblanc, B. Knosp et M. Backhaus-Ricoult, *Journal of Alloys and Compounds* 309, 88-94 (2000)
- [36] A.L. Rudd, Carmel B. Breslin et F. Mansfeld, *Corrosion Science* 42, 275-288 (2000)
- [37] A.C. Crossland, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, C.J.E. Smith, H. Habazaki et K. Shimizu, *Corrosion Science*, Vol. 40, N°6, pp.871-885 (1998)
- [38] Y. Xingwen, C. Chunan, Y. Zhiming, Z. Derui et Y. Zhngda, *Corrosion Science* 43, 1283-1294 (2001)
- [39] M. Geary et C.B. Breslin, *Corrosion Science*, Vol. 39, N°8, pp. 1341-1350 (1997)

- [40] B. C. Bunker, J. Non Cryst. Solids, 179, 300-308 (1994)  
[41] B.C. Bunker, G.W. Arnold, D.E. Day, P.J. Bray, J. Non Cryst. Solids, 87, 226-253 (1986)  
[41] S. Sen, J. Non-cryst. Solids, 261, P. 226-236 (2000)  
[43] O. Ménard, T. Advocat, J.P. Ambrosi et A. Méchard, Applied Geochemistry, Vol. 13, pp.105-126 (1998)

## **Liste des annexes au chapitre IV**

Annexe IV-1 : Spectres XPS réalisés sur le verre LaY1 altéré en mode dynamique durant 3 mois ; raies d'émission Si 2s et Y 3d.

Annexe IV-2 : Composition nominale et expérimentale du verre R7T7 L déterminées par activation neutronique et émission gamma induite par particules (PIGE).

Annexe IV-3 : Données thermodynamiques et courbes de solubilité des composés de référence à 25°C et 100°C.

Annexe IV-4 : Modélisation schématique des mécanismes de dissolution des verres CeYSiAlO.

## **Articles publiés ou soumis sur les sujets abordés dans ce chapitre**

*Article n°1* : "Behaviour of lanthanide aluminosilicate glass in water : preliminary results"

*Article n°2* : "The role of cerium oxidation state in the chemical durability of CeYSiAlO glass"

*Article n°3* : " Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln = La or Ce) in aqueous media : Part 1 - Influence of the pH on hydrolysis mechanisms and kinetics"



## Behaviour of lanthanide aluminosilicate glass in water: Preliminary results

Stéphane Gavarini <sup>a,b,\*</sup>, Patrick Trocellier <sup>a</sup>, Guy Matzen <sup>b</sup>, Yann Vaills <sup>b</sup>,  
Francine Carrot <sup>a</sup>, Laurence Bois <sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEA – CNRS, Laboratoire Pierre Sûe, CE Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>b</sup> CRMHT, UMR 4212, CNRS, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

### Abstract

Lanthanide aluminosilicate glasses have been developed for their high mechanical properties. Nevertheless, little is known about their chemical durability and the role of rare-earth elements on the dissolution mechanisms of such glasses. This type of glass appears to be a suitable complement waste forms of borosilicate glass for the specific immobilisation of trivalent actinides. The first part of this paper deals with the synthesis and the characterisation of glasses in the system  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  (with  $\text{Ln} = \text{La}$  or  $\text{Ce}$ ) and the second part with the study of their leachability in deionised water using a reflux column at  $100^\circ\text{C}$ . Hydrated glass surfaces have been examined with scanning electron microscopy coupled with X-ray microanalysis and nuclear microanalysis. Leachates have been characterised by using ICP-MS and UV-visible spectrophotometry. After leaching, the formation of a surface layer slightly depleted in Si and Al and containing Y and La hydroxycarbonates and hydroxides is discussed. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.43.Fs; 68.45.-v; 28.41.Kw; 41.75.Ak; 29.30.Ef; 61.16.Yc

Keywords: Leachability; Nuclear; Glass; Aluminosilicate; Microbeam; Soxhlet

### 1. Introduction

When a  $\text{YLnSiAlO}$  glass is altered by water, a porous layer may be formed, resulting from the incongruent release of the glass constituents; this layer is progressively enriched in heavy metals [1,2]. The behaviour of rare-earth during the glass dissolution process is very likely similar to the

behaviour of trivalent transuranium elements (Am, Cm) [3]. A preferential rare-earth accumulation on the surface has been noted in natural glasses [4] or in nuclear glasses [3,5–9], which is probably formed by an in situ recombination. Lanthanide aluminosilicate glasses are known because of their interesting mechanical properties. Concerning the structure of these glasses, one of their specificity is related to the absence of classical network modifiers, such as alkaline or alkaline earth ions. Rare-earth cations have higher field strengths than common modifier cations [10,11]. The majority of the aluminium ions are tetra-

\* Corresponding author. Tel.: +33-1-69-08-33-16; fax: +33-1-69-08-69-23.

E-mail address: gavarini@drecam.cea.fr (S. Gavarini).





**Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln = La or Ce) in aqueous media :**  
**Part 1-Influence of the pH on hydrolysis mechanisms and kinetics**

S. Gavarini<sup>1,2</sup>, F.Carrot<sup>1</sup>, G. Matzen<sup>2</sup>, P.Trocellier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, UMR 9956, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette (France)

<sup>2</sup> CRMHT, CNRS UPR 4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2 (France)

**Abstract**

Static leaching tests have been performed on LnYSiAlO glasses (Ln = Lanthanide : La or Ce) that are considered as potential matrices for the specific immobilization of minor actinides. The influence of the nature of the rare earth on alteration mechanisms and kinetics is studied by synthesizing two analogous compositions with lanthanum or cerium. Four series of leaching tests have been carried out for different initial pH values ranged between 1 and 13 (HNO<sub>3</sub> and NaOH dilute media, T = 90°C and S/V=0.06 cm<sup>-1</sup>). For acid pH around 1-2, Al and Y+Ln are released and the formation of a non protective Si-rich layer (a few μm thick) at the glass/solution interface is observed. On the other hand, this family of glass presents a strong chemical resistance for slightly acid and basic pH media. This property is linked to the formation of a surface protective layer that includes Al of Ln-Y hydroxides (or oxides) depending on the Ln nature and the solubility of these compounds at the considered pH. In the case of LaYSiAlO glass where only La(III) is stable, the solubility of these secondary phases is the balance probably controlling the dissolution through the formation of a very thin passivating surface layer. This property is quite interesting in the perspective of a storage in clay or granitic medium, where flowing natural waters present a slightly basic pH. In the case of CeY glass, the possible oxidation of Ce(III) to Ce(IV) during leaching leads to a thicker surface layer, probably CeO<sub>2</sub> and an increase of the initially near-neutral pH. This oxidation also contributes to an increase in the opening of the glass structure and thus enhances Al-O and Si-O bond hydrolysis, inducing a preferential release of these two elements whereas Y is more retained in superficial layer.

**PACS code :** 61.43.Fs ; 68.45.-v ; 28.41.Kw ; 41.75.Ak ; 29.30.Ef ; 61.16.Yc, 82.60.H, 82.80.Y, 64.75, 68.35.D, 82.20, 82.40

**Key words :** Leaching, storage, dissolution, glass, aluminosilicate, pH, rare-earth, kinetic, passivation.



## The role of cerium oxidation state in the chemical durability of CeYSiAlO glass

S. Gavarini<sup>1,2</sup>, M.J. Guittet<sup>3</sup>, M. Gautier-Soyer<sup>3</sup>, F.Carrot<sup>1</sup>, P.Trocellier<sup>1</sup>, G. Matzen<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, UMR 9956, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette (France)

<sup>2</sup> CRMHT, CNRS UPR 4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2 (France)

<sup>3</sup> SPCSI, CEA/DSM/DRECAM, CE Saclay , 91191 Gif sur Yvette (France)

### Abstract

LnYSiAlO glasses are considered as potential matrices for specific storage of minor actinides. The chemical durability of a Ce-containing glass is studied by leaching monoliths in static bidistilled water (autoclave : T = 90°C) for 1 month. The initial S/V ratio is about 0.06 cm<sup>-1</sup> and the pH is kept free during all the experiments (initial pH ≈ 5.5). Leached samples are analysed using SEM-EDXS, X-ray Photoelectron Spectrometry and X-ray diffraction. Dissolution kinetic is also followed using ICP-MS and Spectrophotometry analysis on aliquots sampled after different time of leaching. The results indicate that Cerium is oxidized during leaching resulting in the formation of a thick amorphous Ce(IV)-containing layer, possibly CeO<sub>2</sub> with also Y and -OH (and/or H<sub>2</sub>O) species. The low solubility of Ce(IV) oxide may be responsible for the formation of this layer which prevents the release of Y and Ce but not Si and Al. Based on this observation, it was hypothesized that Ce oxidation enhances the opening of the glassy network. This would favor water incorporation into the glass and promote the hydrolysis of Si-O and Al-O bonds.



# **Chapitre V**

Irradiations externes des verres  
LaYSiAlO et CeYSiAlO aux  
électrons et aux ions lourds



Deux types d'irradiation ont été appliquées à des monolithes de verres : des irradiations aux électrons (irradiations  $\beta$ ) et des irradiations aux ions  $\text{Bi}^+$  (irradiations aux Ions Lourds (noté I.L. par la suite)). Les électrons interagissent avec la matière en provoquant des ionisations ou des excitations électroniques (dégâts électroniques), alors que les I.L. engendrent des cascades d'atomes par le biais d'interactions nucléaires (déplacements d'atomes). Les conséquences de ces irradiations sur les propriétés et le comportement à l'altération du verre seront traitées séparément pour chaque type de particule. Nous verrons dans un premier temps l'influence des irradiations  $\beta$  (partie V-1) puis celle des irradiations aux I.L. (partie V-2). Les résultats obtenus ont été interprétés au fur et à mesure et chacune de ces deux parties a fait l'objet d'une brève discussion.

## **V-1 Irradiations aux électrons (b)**

Deux doses d'irradiation ont été appliquées à des monolithes de verres :  $7,1 \cdot 10^8$  Gy et  $2,4 \cdot 10^9$  Gy (conditions exactes précisées dans le chapitre I). Les effets de ces irradiations sur la composition du verre (partie V-1-1), sur sa structure (partie V-1-2), ainsi que sur sa dureté superficielle (partie V-1-3), ont été évalués. La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectrométrie Raman et la spectrométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été utilisées afin de caractériser la structure des verres et les défauts paramagnétiques après irradiation. La plupart des tests ont porté sur deux compositions analogues de verre, l'une au lanthane (LaY3) et l'autre au cérium (CeY1), ceci afin de bien mettre en évidence le rôle joué par la nature de la terre rare. Cette étude a aussi pour objectif de déterminer l'influence que peut avoir l'irradiation  $\beta$  sur les mécanismes et la cinétique de dissolution des verres (partie V-1-4). C'est dans cette optique que des corrélations possibles ont été établies entre modifications structurales et durabilité chimique après irradiation.

### **V-1-1 Effets de l'irradiation $\beta$ sur la composition des verres**

D'une manière générale, peu de modifications ont été constatées concernant la composition des verres LaY3 et CeY1 irradiés à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy. Le tableau V-1 indique les teneurs élémentaires des cations (Al, Si, Y, La et Ce) déterminés par analyse au MEB-EDS (émission X induite par électrons) avant et après irradiation des échantillons. Ces teneurs ont été calculées afin de boucler à 100 % sans tenir compte de l'élément oxygène (anion) sur lequel nous reviendrons par la suite.

Nom du Verre	Al (% at.)	Si (% at.)	Y (% at.)	Ln = La ou Ce (% at.)
Verre sain LaY1	$27,7 \pm 0,3$	$42,8 \pm 0,5$	$14,4 \pm 0,2$	$15,2 \pm 0,2$
Verre irradié LaY1	$27,1 \pm 0,3$	$42,8 \pm 0,5$	$14,4 \pm 0,2$	$15,4 \pm 0,2$
Verre sain CeY2	$28,1 \pm 0,3$	$42,5 \pm 0,5$	$14,6 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,2$
Verre irradié CeY2	$27,9 \pm 0,3$	$42,5 \pm 0,5$	$14,8 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,2$

**Tableau V-1 : Résultats de l'analyse au MEB-EDS des verres LaY3 et CeY1 irradiés aux électrons et non irradiés (dits "sains")**

Ces résultats montrent que les teneurs superficielles des différents cations (profondeur d'analyse  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) ne sont que très peu modifiées après irradiation. Seule une faible hausse de



la teneur en Y et en Ln (Ln = La ou Ce) est observée ainsi qu'une légère diminution de la teneur en Al. L'oxygène en revanche semble être plus sensible à l'irradiation comme l'indique le tableau V-2 qui résume les valeurs d'intensité relevées sous le pic d'émission X de cet élément (raie  $O_{K\alpha}$  à 0.525 keV). Cinq points ont été réalisés pour chaque échantillon et la déviation standard entre les mesures est indiquée dans chacun des cas ( $s = \frac{\sum (x_i - \bar{x})}{n}$ ).

Verre	Intensité sous le pic d'oxygène en coups/seconde ( $\sigma^*$ = déviation standard)
Verre sain LaY3	202 ( $\sigma = 12$ )
Verre irradié LaY3	165 ( $\sigma = 35$ )
Verre sain CeY1	136 ( $\sigma = 1$ )
Verre irradié CeY1	118 ( $\sigma = 10$ )

\* Déviation standard =  $s = \frac{\sum (x_i - \bar{x})}{n}$

**Tableau V-2 :** Intensité du signal d'émission X (analyse au MEB-EDS) pour la raie de l'oxygène (coups/seconde) et déviations standards entre les mesures.

On observe une baisse de l'intensité après irradiation ainsi qu'une hausse de la déviation standard. Ce dernier point est le signe d'une plus mauvaise reproductibilité dans les mesures pour les deux verres irradiés, surtout pour le verre LaY3 ( $\sigma = 35$ ). On peut donc déduire de ces analyses qu'il y a un appauvrissement général de la surface du verre en oxygène après irradiation (sur la profondeur analysée, à savoir environ 1 $\mu$ m), avec également une augmentation de l'hétérogénéité de répartition de cet élément. Cela pourrait être une conséquence de la formation d'oxygène moléculaire telle qu'elle a été observée par Boizot et al. notamment, dans le cas d'une verre borosilicate alcalin irradié aux électrons (verre R7T7 simplifié) [1]. Selon ces auteurs, la formation de  $O_2$  est liée à la migration puis à la ségrégation des ions  $Na^+$  (très mobiles) qui conduit à une repolymérisation du réseau ( $2 Si-O^- \rightarrow Si-O-Si + 1/2O_2$ ). Dans le cas des verres LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), si ce phénomène se produit, son ampleur est certainement plus réduite du fait de la faible mobilité des ions  $Ln^{3+}$  (et  $Y^{3+}$ ) en comparaison des ions alcalins. De fait, aucune zone ségrégée n'a été mise en évidence en surface des verres LaY3 et CeY1 après irradiation, par MEB-EDS. Cela indique que, si de tels clusters se sont formés, leur taille reste inférieure au micron, les rendant indécélables en raison de la résolution latérale limitée du faisceau d'analyse ( $\approx 1 \mu m^2$ ). L'analyse structurale par des techniques de volume (Raman, RMN) devrait cependant permettre de déterminer dans quelle mesure la réticulation globale du réseau vitreux a été modifiée par cette éventuelle migration des terres rares (voir partie V-1-3).

### V-1-2 Effets de l'irradiation $\beta$ sur la dureté des verres

Des mesures de dureté ont été effectuées sur les verres irradiés à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy au moyen d'un appareil d'indentation. La charge maximale appliquée pour ces mesures est de 128,6 mN ( $\pm 2,0$ ), ce qui correspond à une profondeur de pénétration de la pointe dans le verre d'environ 1  $\mu$ m. Les résultats de ces mesures sont indiqués dans le tableau V-3, de même que sont

rappelées les valeurs de dureté déjà données dans le chapitre III pour les verres sains LaY3 et CeY1.

Verre	Dureté superficielle (Gpa)
Verre LaY3 non irradié	9,39 ( $\pm$ 0.42)
Verre LaY3 irradié ( $7,1 \cdot 10^8$ Gy)	9,47 ( $\pm$ 0.35)
Verre LaY3 irradié ( $2,4 \cdot 10^9$ Gy)	8,07 ( $\pm$ 0,47)
Verre CeY1 non irradié	9,67 ( $\pm$ 0.15)
Verre CeY1 irradié ( $7,1 \cdot 10^8$ Gy)	9,76 ( $\pm$ 0,24)
Verre CeY1 irradié ( $2,4 \cdot 10^9$ Gy)	9,35 ( $\pm$ 0,27)

**Tableau V-3** : Duretés superficielles (indentations à 1000 nm) pour les verres LaY3 et CeY1 sains et irradiés à  $7,1 \cdot 10^8$  Gy et  $2,4 \cdot 10^9$  Gy

Le verre LaY3 irradié à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy présente une valeur de dureté notablement différente de celle du verre sain correspondant. En ce qui concerne le verre au cérium, une baisse de la dureté est également observée pour la dose d'irradiation la plus importante, mais la différence avec la valeur mesurée sur le verre sain est dans ce cas beaucoup plus faible. Précisons que la baisse de dureté superficielle constatée pour un verre borosilicate alcalin irradié aux électrons a été interprétée comme étant directement liée à la formation d'oxygène moléculaire par Abbas et al. [2]. Cela va donc dans le sens de l'hypothèse formulée précédemment pour expliquer l'hétérogénéité de répartition de l'oxygène après irradiation.

☹ Points à retenir sur la partie V-1-1 et V-1-2 :

- Teneurs superficielles en **cations peu influencées** par les irradiations  $\beta$ .
- **Appauvrissement général en oxygène** à la surface du verre irradié et hausse de l'**hétérogénéité** de répartition.
- **Baisse de la dureté superficielle** après irradiation surtout pour le verre au lanthane.

V-1-3 Effets de l'irradiation  $\beta$  sur la structure des verres

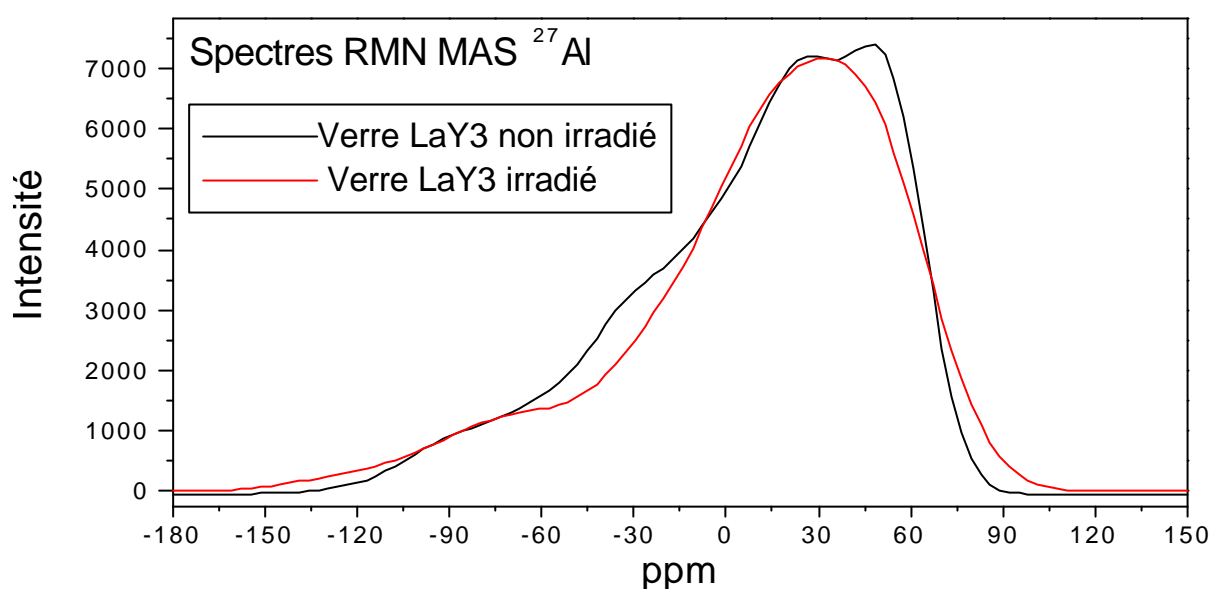
Les spectrométrie RMN et Raman ont été mises en œuvre afin d'étudier les éventuels modifications de réticulation du réseau vitreux. La première technique a porté sur l'étude du noyau  $^{27}\text{Al}$  en rotation à l'angle magique. La seconde technique a plus particulièrement servi à caractériser la réticulation générale des verres après irradiation. Les conclusions déjà développées sur les verres sains dans le chapitre III seront à nouveau évoquées dans cette partie afin de mettre en évidence les effets liés à l'irradiation.

V-1-3-1 RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  :

La petite quantité d'échantillon irradié ( $\approx$  50 mg) n'a pas permis d'obtenir des spectres RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  exploitables en raison du rapport signal/bruit trop important. Rappelons que le  $^{29}\text{Si}$  nécessite d'utiliser un temps de recyclage relativement long en comparaison du noyau

$^{27}\text{Al}$ , ce qui entraîne des temps d'acquisition d'autant plus importants que la quantité de matière est faible. En ce qui concerne les spectres  $^{27}\text{Al}$  un rotor spécial, partiellement rempli de Téflon, a été utilisé afin de permettre la rotation de ce dernier. Parmi les autres problèmes rencontrés au cours de ces expériences, le paramagnétisme des ions  $\text{Ce}^{3+}$  a rendu impossible l'obtention de spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  suffisamment résolus dans le cas du verre au cérium (élargissement trop important des raies).

Concernant le verre LaY3, les spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  obtenus avant et après irradiation à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy sont représentés dans la figure V-1.



**Figure V-1 :** Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour le verre LaY3 sain et irradié à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy

La décomposition de ces deux spectres (figure V-2) à partir de raies de forme quadrupolaire a permis de mettre en évidence les trois composantes correspondant à de l'aluminium en coordinence 4 ( $\text{Al}_{\text{IV}}$ ), 5 ( $\text{Al}_{\text{V}}$ ) et 6 ( $\text{Al}_{\text{VI}}$ ) (voir la décomposition du verre sain LaY3 dans la figure III-13). Les déplacements chimiques isotropes pour ces trois unités ainsi que leur répartition sont indiquées dans le tableau V-5 pour chacun des deux verres.

Verre	$\text{Al}_{\text{IV}}$	$\text{Al}_{\text{V}}$	$\text{Al}_{\text{VI}}$
LaY3 non irradié	Population : 59,0 % $\delta_{\text{iso}} : 71,7$ ppm	Population : 31,6 % $\delta_{\text{iso}} : 21,7$ ppm	Population : 9,4 % $\delta_{\text{iso}} : -38,5$ ppm
LaY3 irradié	Population : 77,1 % $\delta_{\text{iso}} : 71,7$ ppm	Population : 10,4 % $\delta_{\text{iso}} : 17,6$ ppm	Population : 12,5 % $\delta_{\text{iso}} : -16,5$ ppm

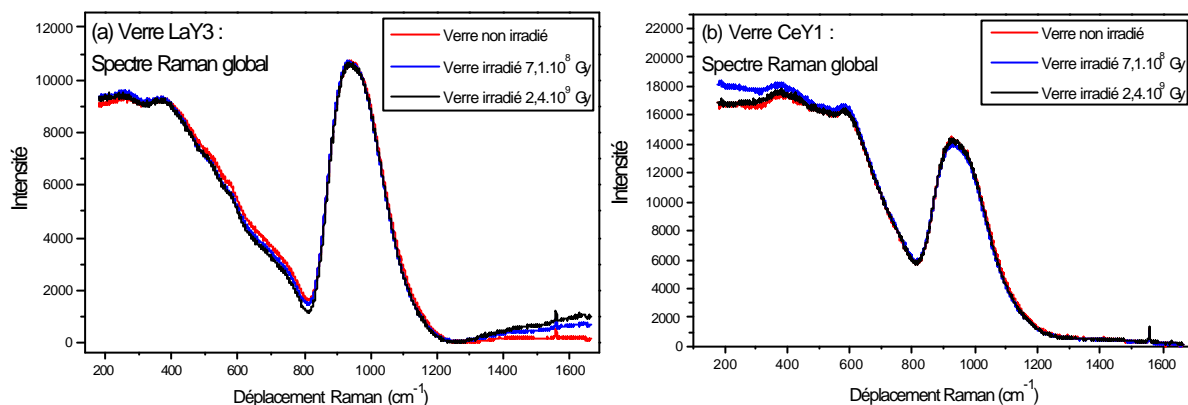
**Tableau V-4 :** Déplacements chimiques isotropes et répartition de l'aluminium entre les unités  $\text{Al}_{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}_{\text{V}}$  et  $\text{Al}_{\text{VI}}$  pour le verre LaY1 irradié et non irradié

La population en  $\text{Al}_{\text{V}}$  diminue après irradiation (31,6 %  $\rightarrow$  10,4 %) alors que celle des unités  $\text{Al}_{\text{IV}}$  augmente (59,0 %  $\rightarrow$  77,1 %). La population en  $\text{Al}_{\text{VI}}$  reste quant à elle relativement stable (9,4 %  $\rightarrow$  12,5 %). Rappelons que l'aluminium en coordinence IV est

formateur de réseau vitreux ce qui n'est pas le cas des unités en coordinences V et VI. Il est ainsi possible que la formation d' $Al_V$  soit le signe d'une augmentation de la réticulation globale du réseau vitreux. Concernant les unités  $Al_V$ , la diminution de leur nombre au sein du matériau peut signifier qu'il s'agit d'une coordinence plus instable sous irradiation par rapport aux coordinences IV et VI. Parmi les autres conséquences de l'irradiation, on remarque que la valeur du déplacement chimique isotrope varie légèrement après irradiation pour les unités  $Al_V$  et  $Al_{VI}$ .

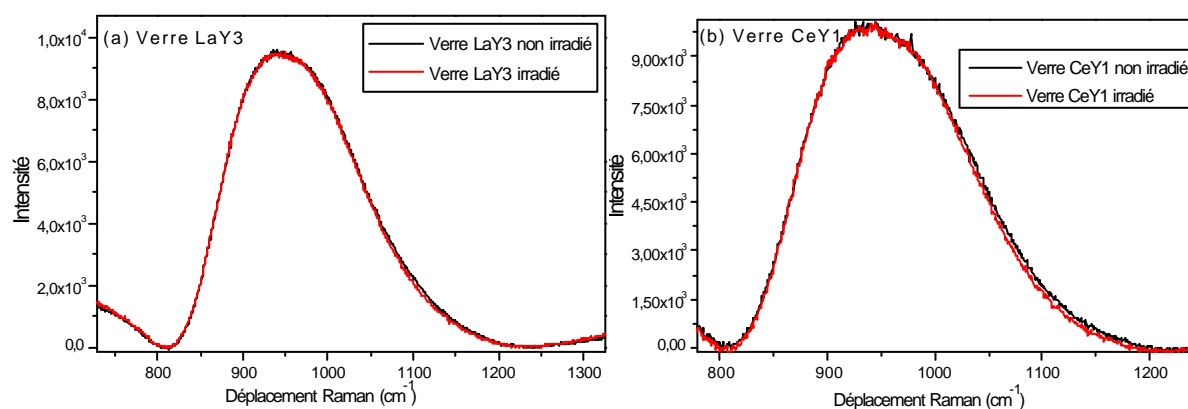
### V-1-3-2 Raman :

Les spectres Raman globaux obtenus sur les verres LaY3 et CeY1 irradiés sont représentés dans la figure V-2, ainsi que ceux correspondant aux échantillons non irradiés.



**Figure V-2 :** Spectres Raman globaux pour les verres LaY3 (a) et CeY1 (b) irradiés et non irradiés

A priori, l'allure générale des spectres Raman est peu modifiée après irradiation. Cependant, afin de s'en assurer, certaines portions du signal ont été extraites du spectre global. La bande de vibration correspondant aux espèces  $Q_n$  (entre 800 et 1200  $cm^{-1}$ ) est représentée dans la figure V-3 après avoir soustrait le fond Rayleigh (flanc traînant sur lequel se situe le spectre global).



**Figure V-3 :** Spectres Raman (800-1100  $cm^{-1}$ ) : espèces  $Q_n$ ,  $n = 1$  à 4) des verres LaY3 (a) et CeY1 (b) irradiés et non irradiés après retrait du signal de fond

Nous avons vu dans le chapitre III que la position globale de cette bande indique la prédominance des espèces  $Q_2$  et  $Q_3$ , ce qui a été confirmé par ailleurs sur les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour le verre sain LaY1 (voir parties III-3-2 et III-3-1-1). L'irradiation semble avoir pour effet de déplacer légèrement le signal vers les bas nombre d'ondes, et ce, pour les deux compositions de verre, LaY3 et CeY1. Les changements de coordinence de l'aluminium mis en évidence par RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  sont peut être à l'origine de ce déplacement mais il est difficile de l'affirmer car le signal provenant des liaisons  $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-O}^-$  et  $\text{Al}_{\text{IV}}\text{<O}^-$  est

confondu avec celui des liaisons  $\text{Si}_{\text{IV}}\text{-O}^-$  et  $\text{Si}_{\text{IV}}\text{<O}^-$ . Néanmoins, la force de la liaison entre  $\text{Al}_{\text{IV}}$  et l'oxygène est inférieure à celle de la liaison  $\text{Si}_{\text{IV}}\text{-O}$  (voir tableau I-9), ce qui conduit à une fréquence de vibration plus faible dans le premier cas. Ainsi, la hausse de la teneur en  $\text{Al}_{\text{IV}}$  observée en RMN après irradiation (voir tableau V-4) pourrait être à l'origine de ce déplacement du signal Raman vers les faibles nombres d'ondes.

L'intensité du pic correspondant à la vibration des molécules d'oxygène (signal à  $1558\text{ cm}^{-1}$ ) n'a pas varié de manière notable après irradiation. Remarquons cependant que la faible intensité de ce pic n'autorise pas une évaluation précise de la quantité d' $\text{O}_2$ . D'autant que, comme nous l'avons souligné précédemment, les quantités potentiellement formées après migration des ions  $\text{Ln}^{3+}$  sont probablement faibles au regard de ce qui a été observé sur des verres alcalins.

D'une manière plus générale, peu de différences notables ont été observées sur les spectres Raman après irradiation que ce soit pour le verre au lanthane ou le verre au cérium. Ceci est vraisemblablement une conséquence de la faible mobilité des cations qui forment des liaisons fortes avec l'oxygène et sont de ce fait bien moins mobiles que des modificateurs de type alcalin par exemple. Cela confère au verre une très bonne tenue générale sous irradiation avec très peu de modifications structurales, ce qui n'est pas sans rappeler le comportement de la silice vitreuse dans les mêmes conditions [3].

#### ☛ Points à retenir de la partie V-3-1 :

- **Hausse de la proportion en  $\text{Al}_{\text{IV}}$  et baisse de celle en  $\text{Al}_{\text{V}}$  dans le verre LaY3 irradié** (contribution des  $\text{Al}_{\text{VI}}$  a peu près stable).

- Le léger déplacement de la bande Raman des  $Q_n$  vers les bas N.O. peut signifier que l'irradiation provoque une **hausse de la proportion en  $\text{Al}_{\text{IV}}$**  au sein du verre, ce qui concorde avec l'analyse RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ .

- D'une manière plus générale, on peut indiquer que **l'allure globale des spectres Raman est conservée** après irradiation  $\beta$ , les modifications observées étant d'amplitude relativement faible.

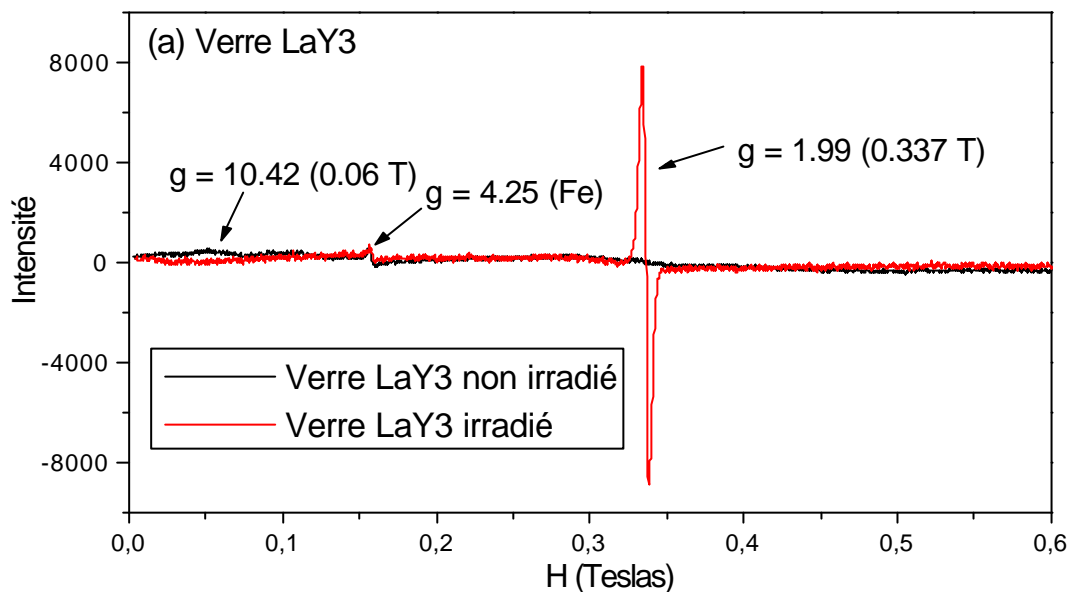
#### V-1-4 Effets de l'irradiation $\beta$ sur la création de défauts

Les défauts créés au sein du verre du fait de l'irradiation ont été caractérisés par spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Ces analyses ont été réalisées à température ambiante, ce qui explique, comme nous l'avons déjà précisé au chapitre III, que le signal provenant des ions  $\text{Ce}^{3+}$  paramagnétiques n'apparaît pas sur les spectres [4-5]. Les

résultats obtenus sur les verres LaY3 et CeY1 sont tout d'abord détaillés avant de s'intéresser aux autres compositions.

#### V-1-4-1 Cas du verre LaY3

Le spectre RPE obtenu après irradiation du verre LaY3 est représenté dans la figure V-4 (dose d'irradiation =  $2,4 \cdot 10^9$  Gy). A titre de comparaison, est également indiqué le spectre enregistré sur l'échantillon non irradié (voir aussi partie III-3-3). Précisons qu'aucun effet de dose n'a été remarqué et que, d'une manière générale, les spectres des verres irradiés à  $7,1 \cdot 10^8$  sont similaires à ceux correspondant aux verres irradiés à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy dans chaque cas.

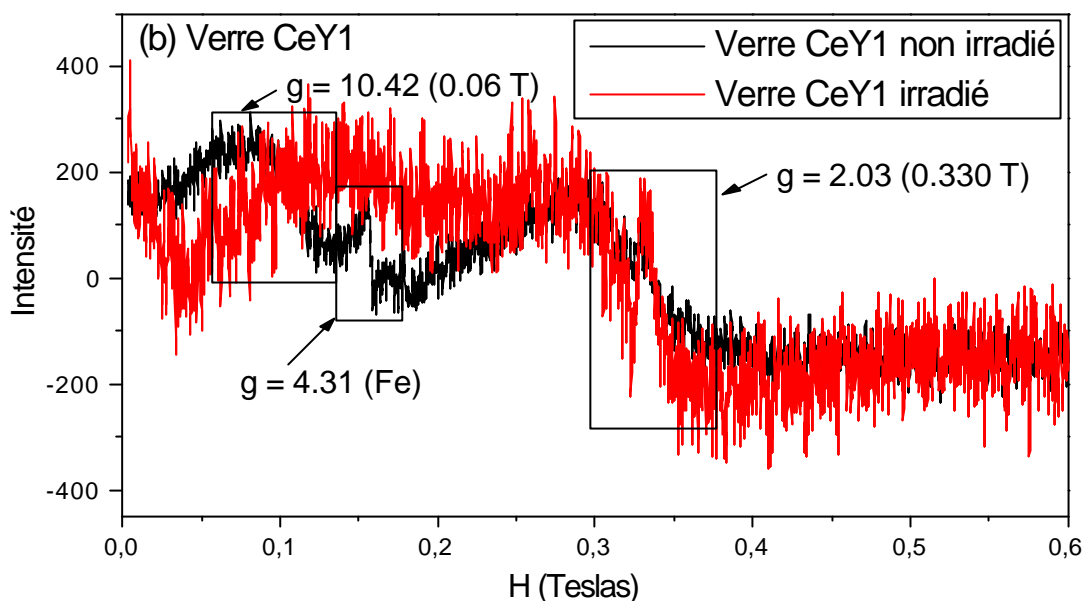


**Figure V-4 :** Spectres RPE obtenus sur le verre LaY3 avant et après irradiation (dose =  $2,4 \cdot 10^9$  Gy)

Le signal à  $g = 10,4$  n'apparaît plus sur le spectre RPE après irradiation. Ce dernier n'avait pas été interprété et aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature pour expliquer sa présence dans le verre non irradié. Le signal à  $g = 1,99$  observé sur le spectre du verre irradié avait déjà été mis en évidence pour le verre LaY1 non irradié au chapitre III (voir figure III-18). Rappelons que ce dernier n'avait pas été attribué de manière catégorique et que l'hypothèse évoquée pour expliquer ce signal est, soit la présence d'une certaine quantité de lanthane à la valence II, soit d'une impureté paramagnétique peut-être sous forme de trace. L'instabilité de  $\text{La}^{2+}$  semble infirmer la première hypothèse mais la présence d'une impureté n'est pas plus satisfaisante, car ce signal apparaîtrait également sur les spectres des autres compositions de verres au lanthane qui ont été élaborés dans les mêmes conditions, à partir des mêmes composés d'origine (mélange d'oxydes, voir partie II-1). Or comme cela a été noté au chapitre III (partie III-4-3), les verres LaY2 et LaY3 ne présentent aucun signal comparable à  $g = 1,99$  avant irradiation. Remarquons que l'irradiation donne lieu à des conditions tout à fait particulières [8], dans lesquelles des trous et des électrons sont susceptibles d'être piégés à proximité de certains éléments. Il est ainsi possible qu'un électron/trou se retrouve piégé sur un ion  $\text{La}^{3+}$  donnant lieu à un signal paramagnétique intense comme celui observé sur la figure V-5. Cela nécessite néanmoins confirmation dans le cas du verre au lanthane, même si nous verrons que ce genre de défaut paramagnétique est bien présent pour le verre au cérium avant irradiation (voir partie III-4-3).

### V-1-4-2 Cas du verre CeY1

Le spectre RPE obtenu après irradiation du verre CeY1 est représenté dans la figure V-5 (dose d'irradiation =  $2,4 \cdot 10^9$  Gy).

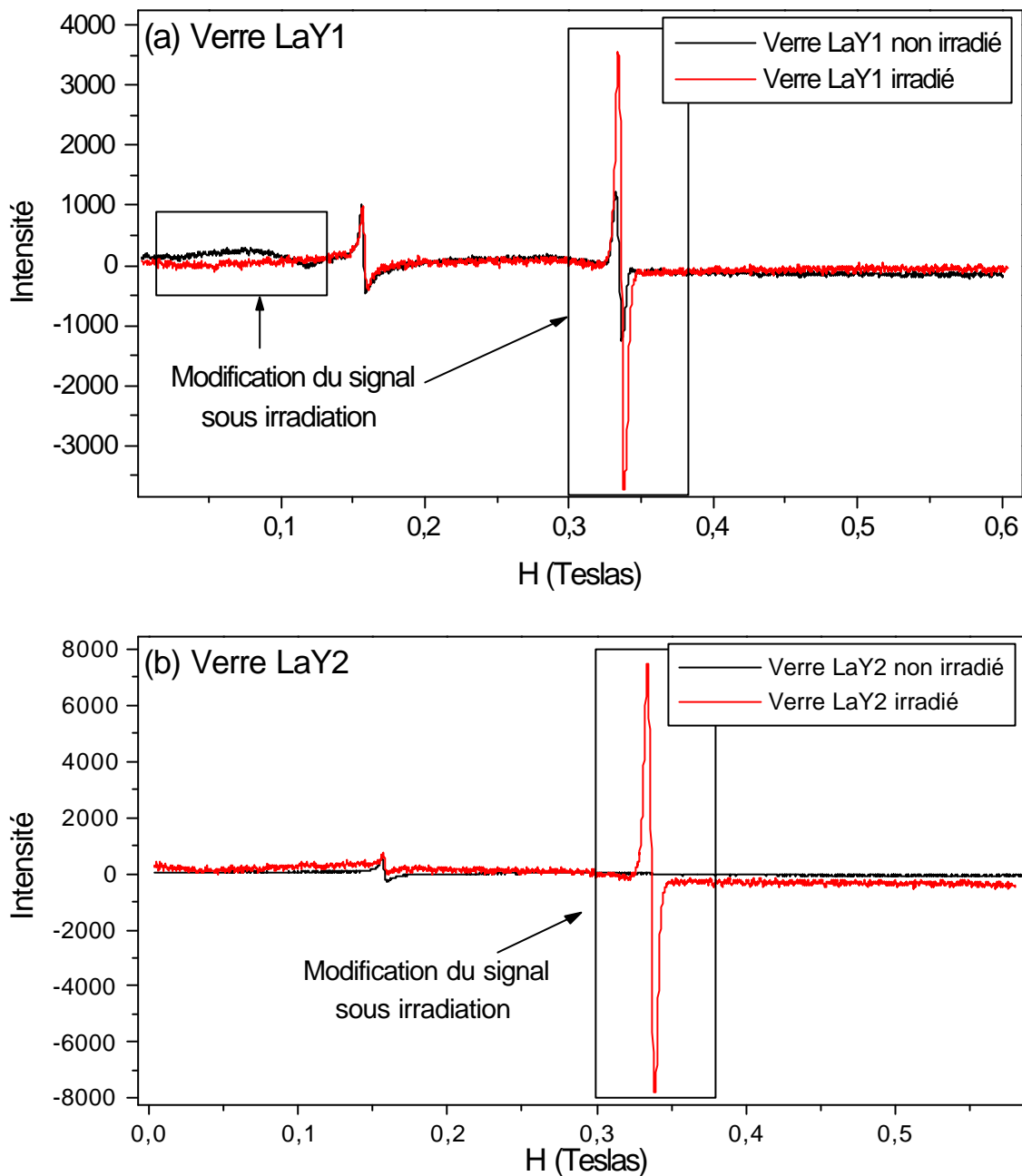


**Figure V-5 :** Spectres RPE obtenus sur le verre CeY1 avant et après irradiation (dose =  $2,4 \cdot 10^9$  Gy)

Le signal large à  $g \approx 10,4$  n'apparaît plus après irradiation tout comme dans le cas du verre LaY3. On observe également que le signal à  $g = 2,03$ , initialement faible dans le verre non irradié, voit son intensité augmenter sensiblement après irradiation. Ce signal est lié à la multivalence du cérium qui permet à cet élément de piéger des trous selon la réaction :  $Ce^{3+} + \text{trou} = Ce^{4+}$  [5-7]. On a donc bien confirmation de l'hypothèse faite précédemment sur la base des spectres Raman concernant l'oxydation des ions  $Ce^{3+}$  durant l'irradiation  $\beta$ . Précisons enfin que les conclusions tirées ici semblent indépendantes de la dose d'irradiation qui n'influe pas sur la nature et la quantité des défauts paramagnétiques.

### V-1-4-3 Cas des autres compositions de verre

Rappelons tout d'abord que la principale différence mise en évidence au chapitre III (partie III-3-3) entre les spectres RPE des verres au lanthane non irradiés est la présence du pic à  $g = 1,99$  dans le cas du verre LaY1. Ce signal n'apparaît pas pour les deux autres compositions de verre, LaY2 et LaY3 avant irradiation. Les spectres correspondant aux verres LaY1 et LaY2 irradiés à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy sont représentés dans la figure V-6 (spectres des verres irradiés à  $7,1 \cdot 10^8$  Gy identiques).

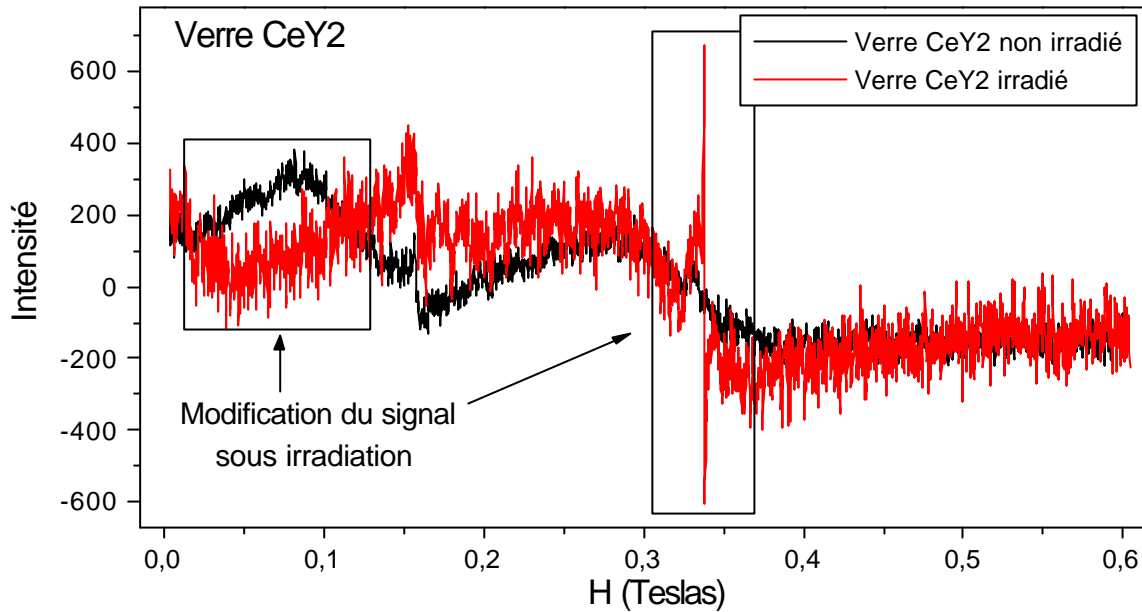


**Figure V-6 :** Spectres RPE pour les verres LaY1 (a) et LaY2 (b) irradiés (dose =  $2,4 \cdot 10^9$  Gy) et non irradiés

Les verres LaY1 et LaY2 irradiés présentent tous deux le même signal intense déjà observé à  $g = 1,99$  pour le verre LaY3 irradié (signal nettement amplifié dans le cas du verre LaY1). Ce défaut est donc bien créé au sein du verre quelle que soit sa composition. Il se pourrait que l'aluminium joue un rôle dans ce processus ce qui justifierait que le verre LaY1 qui présente la teneur en Al la plus importante se distingue des autres verres au lanthane avant irradiation. Cette corrélation reste cependant à préciser et elle pourrait être mise en relation avec les résultats RMN qui ont indiqué des changements de coordinence notables concernant l'aluminium (voir tableau V-4). On constate enfin que, que le signal situé vers les basses valeurs de champ ( $g = 10,4$ ) n'apparaît plus après irradiation, tout comme cela a été observé



pour le verre LaY3. Cette remarque est aussi valable pour le verre CeY2 irradié dont le spectre RPE est représenté dans la figure V-7.



**Figure V-7 :** Spectres RPE pour le verre CeY2 irradié (dose =  $2,4 \cdot 10^9$  Gy) et non irradié

Les mêmes conclusions que pour le verre CeY1 peuvent être tirées concernant le verre CeY2. L'allure des spectres RPE avant et après irradiation semble peu dépendante de la composition, avec dans les deux cas l'apparition d'un signal très net à  $g = 2,03$  (trous piégés sur un ions  $Ce^{3+}$ ).

☛ **Points importants :**

*Les principaux effets de l'irradiation **b** observés sur les spectres RPE sont les suivants :*

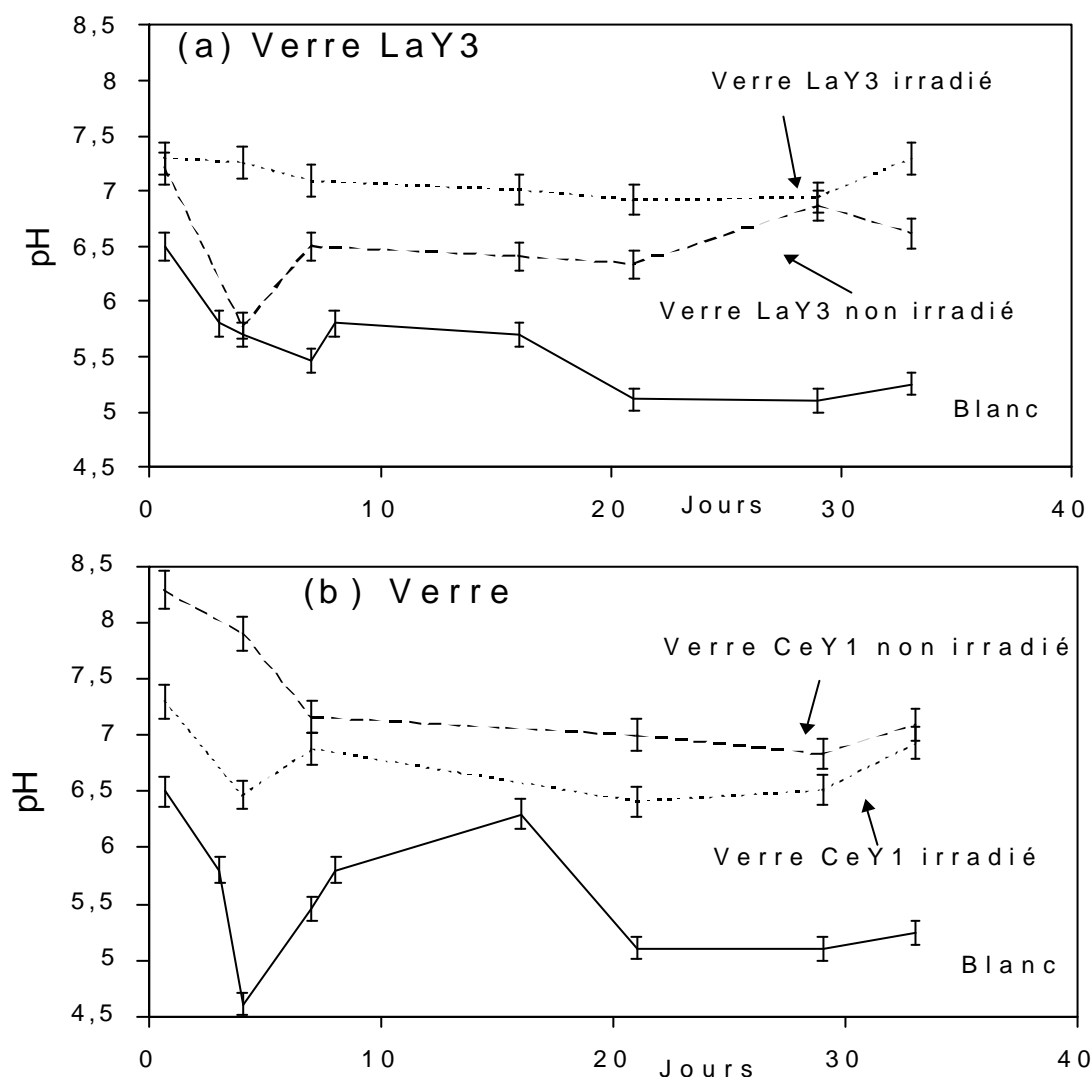
- Disparition du **signal à  $g = 10,4$**  pour toutes les compositions de verre (non interprété).
- Apparition (ou accentuation pour le verre LaY1) d'un **signal à  $g = 1,99$**  pour les verres au lanthane. Ce dernier pourrait être lié au piégeage d'un électron ou d'un trou à proximité des ions  $La^{3+}$ .
- Apparition d'un **signal à  $g = 2,03$**  pour les verres au cérium, ce qui est corrélé au **piégeage d'un trou** sur les ions  $Ce^{3+}$  durant l'irradiation (équivalent à la formation de  $Ce^{4+}$ ).
- **Pas d'effet de la dose** d'irradiation observé (spectres RPE similaires après irradiation  $2,4 \cdot 10^9$  Gy et à  $7,1 \cdot 10^8$  Gy)

## V-1-5 Effet de l'irradiation $\beta$ sur la durabilité chimique des verres

Les verres LaY3 et CeY1 préalablement irradiés à  $2,4 \cdot 10^9$  Gy ont été lixiviés dans les conditions suivantes : milieu statique,  $\text{pH}_i = 5,5$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $S/V = 0,06 \text{ cm}^{-1}$ . L'objectif est de déterminer si les modifications structurales induites par l'irradiation  $\beta$  et mises en évidence précédemment ont une influence sur la durabilité chimique des verres. L'évolution du pH de la solution en fonction du temps (partie V-1-5-1) et celle des relâchements normalisés (partie V-1-5-2) ont été étudiées. Les résultats de ces mesures ont été placés tout au long de l'étude, en parallèle avec les résultats obtenus dans les mêmes conditions sur les verres n'ayant pas été irradiés au préalable.

### V-1-5-1 Evolution du pH en fonction du temps

Des mesures de pH ont été effectuées tout au long des expériences de lixiviation. Les valeurs mesurées sont représentées dans la figure V-8 en fonction du temps pour chacun des deux verres LaY3 et CeY1.

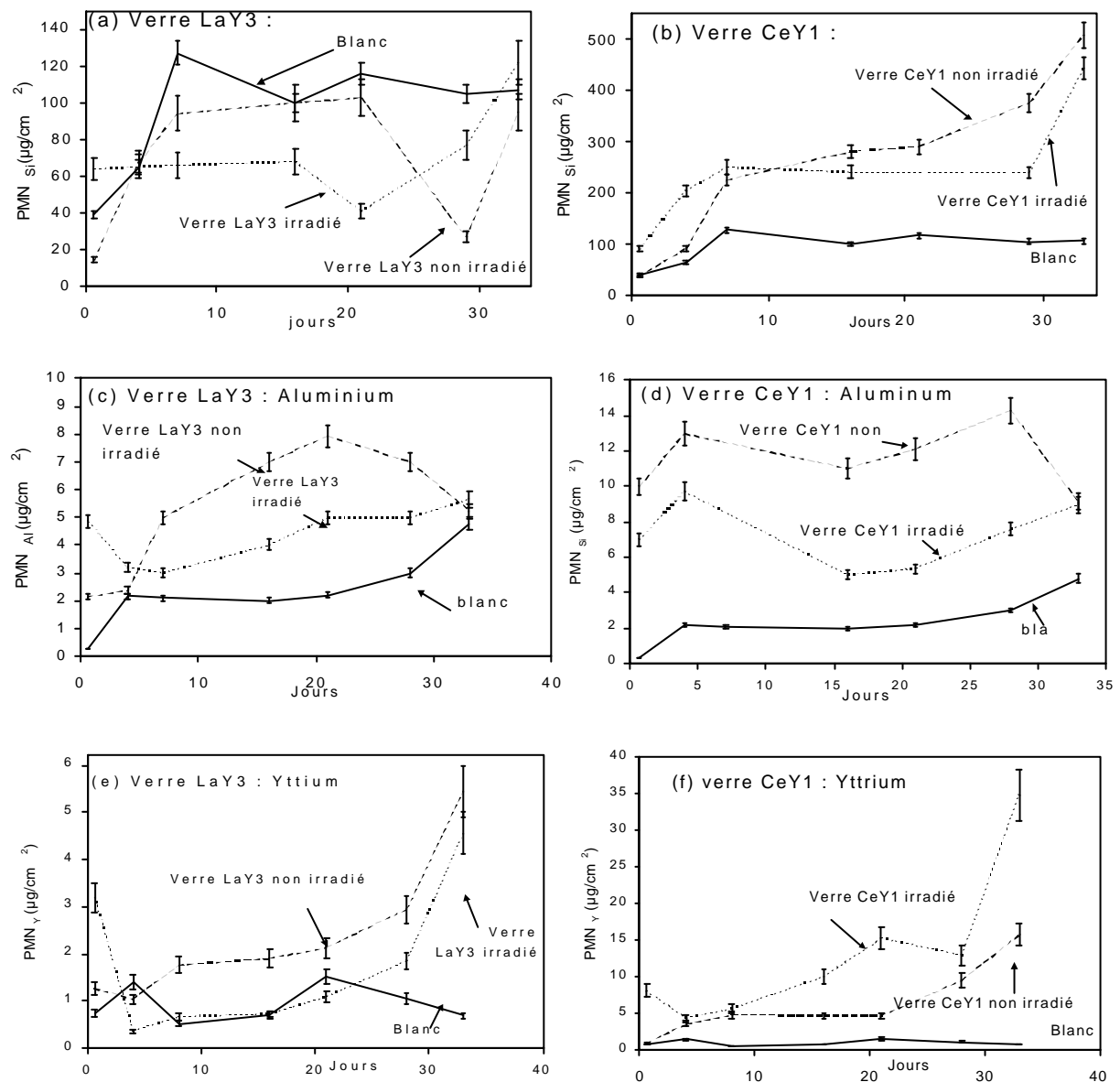


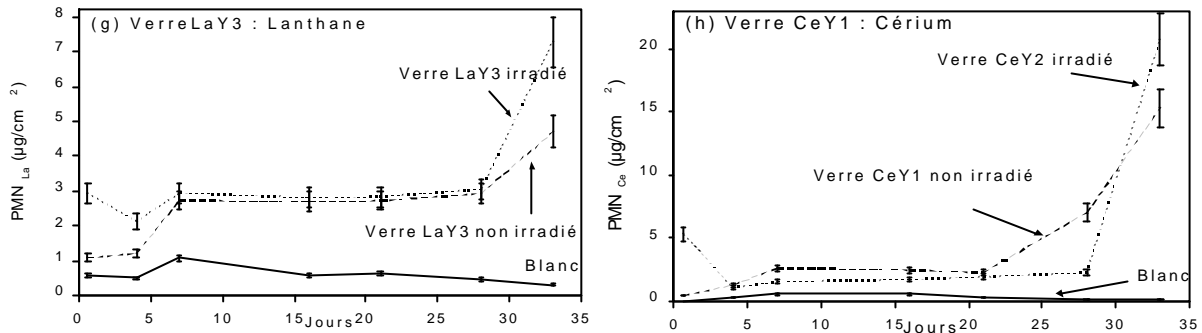
**Figure V-8 :** Evolution du pH de la solution lixivante avec le temps pour les lixiviations des verres LaY3 (a) et CeY1 (b) irradiés et non irradiés

L'écart entre les courbes correspondant aux échantillons irradiés et non irradiés est assez faible quelle que soit la composition du verre d'une manière générale. On peut cependant remarquer que la hausse initiale du pH est moins importante pour le verre CeY1 ayant subi une irradiation. Nous avons vu au chapitre IV (partie IV-2-1) que cette hausse du pH était vraisemblablement liée à l'oxydation des ions  $Ce^{3+}$  au contact de la solution. L'hypothèse proposée est que l'irradiation  $\beta$  en contribuant à la formation d'ions  $Ce^{4+}$  (piégeage de trous sur les ions  $Ce^{3+}$ ) réduit par la suite la quantité d'ions  $Ce^{3+}$  susceptibles de s'oxyder en milieu aqueux. La marge d'erreur importante sur les mesures de pH incite cependant à la prudence étant donné les faibles écarts de valeurs constatés entre les différents verres.

### V-1-5-2 Pertes de masse normalisées

Les pertes de masse normalisées en fonction de la durée de lixiviation sont représentées dans la figure V-9 pour chacun des verres.





**Figure V-9 :** Pertes de masse normalisées en fonction du temps :  $PMN_{Si}$  (a, b),  $PMN_{Si}$  (c, d),  $PMN_{Si}$  (e, f),  $PMN_{La/Ce}$  (g, h)

Concernant le verre au lanthane, les valeurs de  $PMN_{Si}$  (figure V-9a) sont situées en dessous de la courbe correspondant au blanc (expérience à vide). Aussi, les différences de relâchement observées entre l'échantillon irradié et non irradié n'ont pas été interprétées dans ce cas. Pour le verre CeY1, en revanche (figure V-9b), les valeurs de  $PMN_{Si}$  sont plus élevées et l'allure des deux courbes correspondant à l'échantillon irradié et non irradié se sont avérées comparables. Rappelons que les analyses en Raman ont indiqué précédemment que l'irradiation  $\beta$  ne modifiait que très légèrement (voir pas du tout) la réticulation du réseau silicaté (voir partie V-1-3-2), ce qui peut expliquer le peu de changement concernant le relâchement de cet élément lors de la lixiviation. Par ailleurs la probable oxydation du cérium trivalent durant l'irradiation, mise en évidence par RPE, ne semble pas influencer de manière notable les relâchements en solution de cet élément. En effet, que ce soit pour le verre LaY3 ou le verre CeY1, les valeurs de  $PMN_{La}$  et  $PMN_{Ce}$  (figure V-9g, h) se révèlent très similaires, que l'échantillon aie subi une irradiation ou non.

Les relâchements en aluminium et en yttrium sont pour leur part nettement inférieurs aux relâchements en silicium. Ils sont par ailleurs fortement corrélés aux fluctuations de pH comme cela a été détaillé au chapitre IV. Ainsi le pH plus élevé de la solution lixiviante lors des expériences portant sur les verres "LaY3 irradié" et "CeY1 non irradié" (voir figure V-8), contribue à augmenter la solubilité de Al et à diminuer celle de Y (voir figure IV-15). Cela concorde avec les valeurs de  $PMN_Y$  moindres (respectivement les valeurs de  $PMN_{Al}$  plus élevées) mesurées en solution pour ces deux expériences (figures V-9c, d, e, f).

☛ Points à retenir due la partie V-1-3 :

- Le **piégeage de trous et/ou d'électrons** durant l'irradiation influe sur les relâchements en solution essentiellement au travers des **modifications de pH** (réactions d'oxydo-réduction impliquant  $H^+$  au contact de l'eau).

- Les relâchements en solution des éléments **aluminium et yttrium** semblent particulièrement sensibles aux fluctuations de pH (très insolubles à  $pH = 5-7$ ).

- Les relâchements en solution des éléments **silicium, cérium et lanthane** sont très peu (voir **pas du tout**) **modifiés** par l'irradiation préalable du verre.

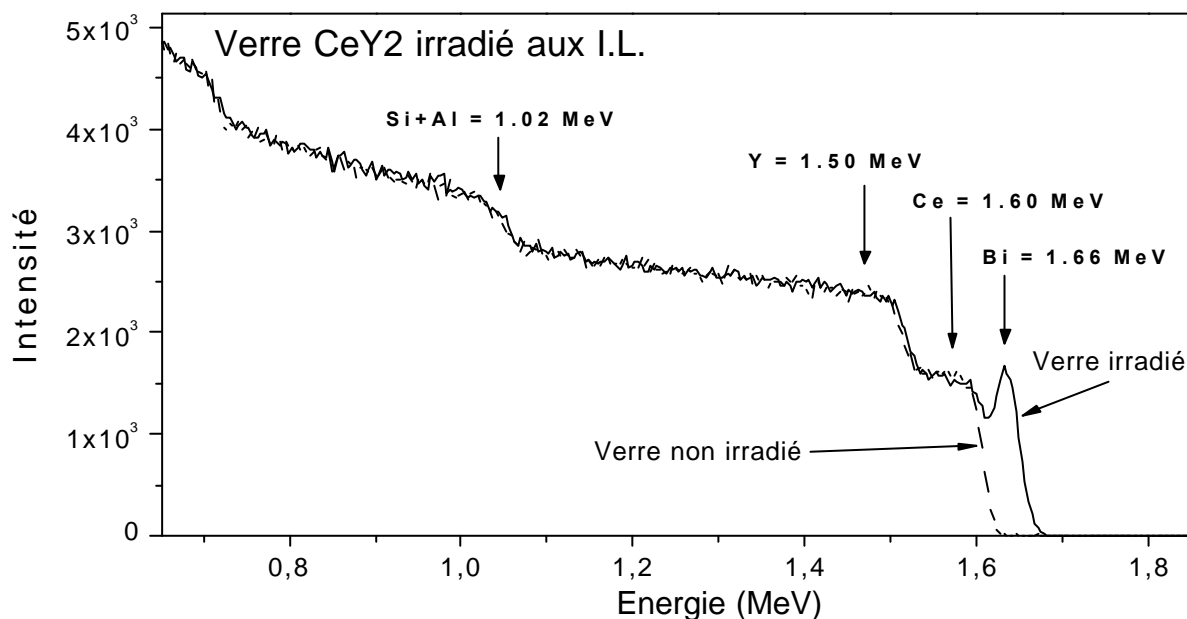
## V-2 Irradiations aux ions lourds (I.L.)

Les particules utilisées pour les irradiations sont des ions  $\text{Bi}^+$  accélérés à 200 keV au moyen d'un implantateur. Les deux compositions qui ont servi de témoin pour ces expériences sont celles correspondant aux verres LaY1 et CeY2. La surface irradiée a été caractérisée par RBS et XPS (partie V-2-1) afin de contrôler la profondeur d'implantation des ions  $\text{Bi}^+$  et l'influence de cette implantation sur la composition superficielle du verre. Les conséquences en terme de dureté superficielle (partie V-2-2) et de durabilité chimique (partie V-2-3) ont également été étudiées. Il faut préciser qu'étant donné le faible parcours des ions  $\text{Bi}^+$  dans la matière (de l'ordre de 100 nm), la structure du verre irradié n'a pas pu être efficacement caractérisée par des techniques de volume comme la spectrométrie RMN et ou la spectrométrie Raman.

### V-2-1 Effets de l'irradiation aux I.L. sur la composition des verres

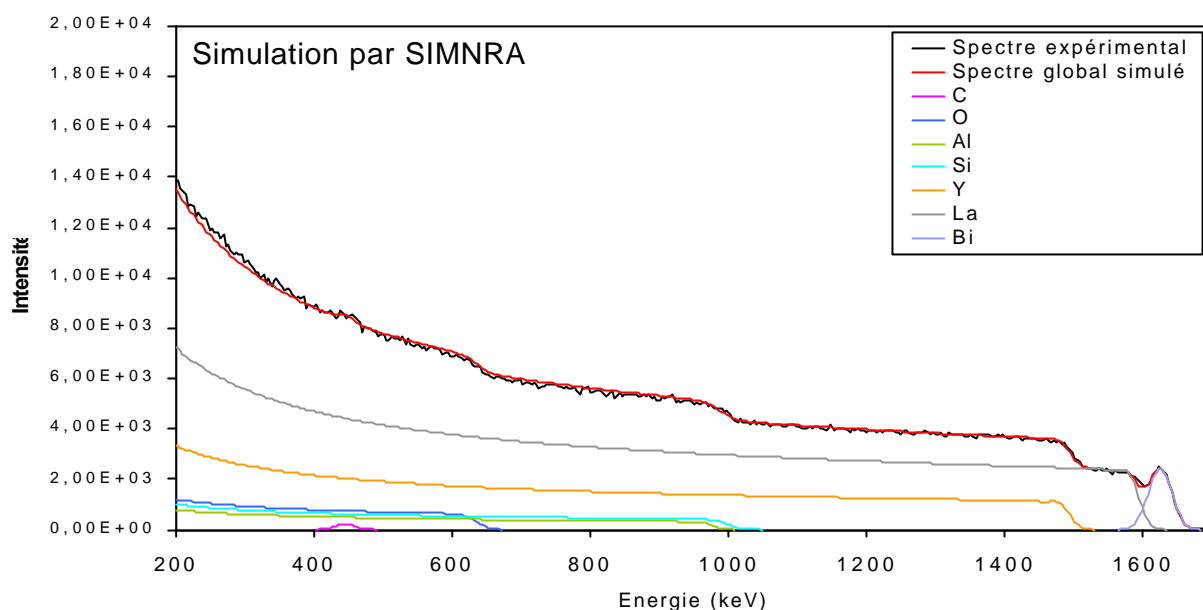
#### V-2-1-1 Recul élastique (RBS)

Les verres irradiés ont été analysés en RBS au moyen d'un faisceau de particules  $^4\text{He}^+$  accélérées à 1,8 MeV. Le spectre obtenu pour le verre implanté CeY2 est représenté dans la figure V-10 (spectre similaire à celui du verre LaY1 implanté).



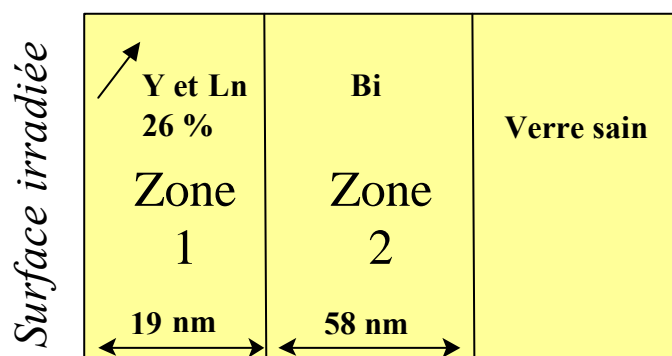
**Figure V-10 :** Spectre RBS ( $^4\text{He}^+$  de 1,8 MeV) obtenu sur des échantillons de verre CeY2 non irradié et irradié avec des ions  $\text{Bi}^+$  de 200 keV

Le spectre du verre irradié présente en plus des marches caractéristiques des éléments majeurs une "corne" située sur la marche du cérium et caractéristique du bismuth implanté en subsurface. Selon la simulation SRIM2000, le profil d'implantation en I.L. doit présenter un maximum à la profondeur de 49 nm ce qui correspond au libre parcours moyen des ions dans la matière (voir figure II-10). Le logiciel SIMNRA a permis de simuler ce spectre RBS, le spectre obtenu ainsi que les composantes de chaque élément sont représentés dans la figure V-10.



**Figure V-11** : Simulation SIMNRA du spectre RBS obtenu sur le verre CeY2 irradié aux ions  $Bi^+$

Ce spectre suppose la présence de bismuth à partir d'une profondeur de 18,9 nm sous la surface et sur une épaisseur de 58 nm (soit de 19 nm à 77 nm). Ces données sont concordantes avec la simulation SRIM2000 (figure II-10) qui indiquait une épaisseur implantée en bismuth relativement large (de 15 à 85 nm environ) en raison du "stragglings" important du faisceau incident (distribution en énergie des particules incidentes en pénétrant dans la matière). Une meilleure simulation du spectre expérimental est obtenue lorsque l'on stipule un enrichissement en Y et Ln (Ln = La ou Ce) de 26 % at. sur les 19 premiers nanomètres par rapport à la composition du verre sain. Cela signifie qu'il y a eu migration de ces éléments vers la surface lors de l'irradiation, alors que dans le même temps aucune modification de la teneur superficielle en Al et Si n'est observée. Le schéma de la figure V-12 représente en section transverse un échantillon implanté en bismuth d'après la simulation SIMNRA (section transverse).

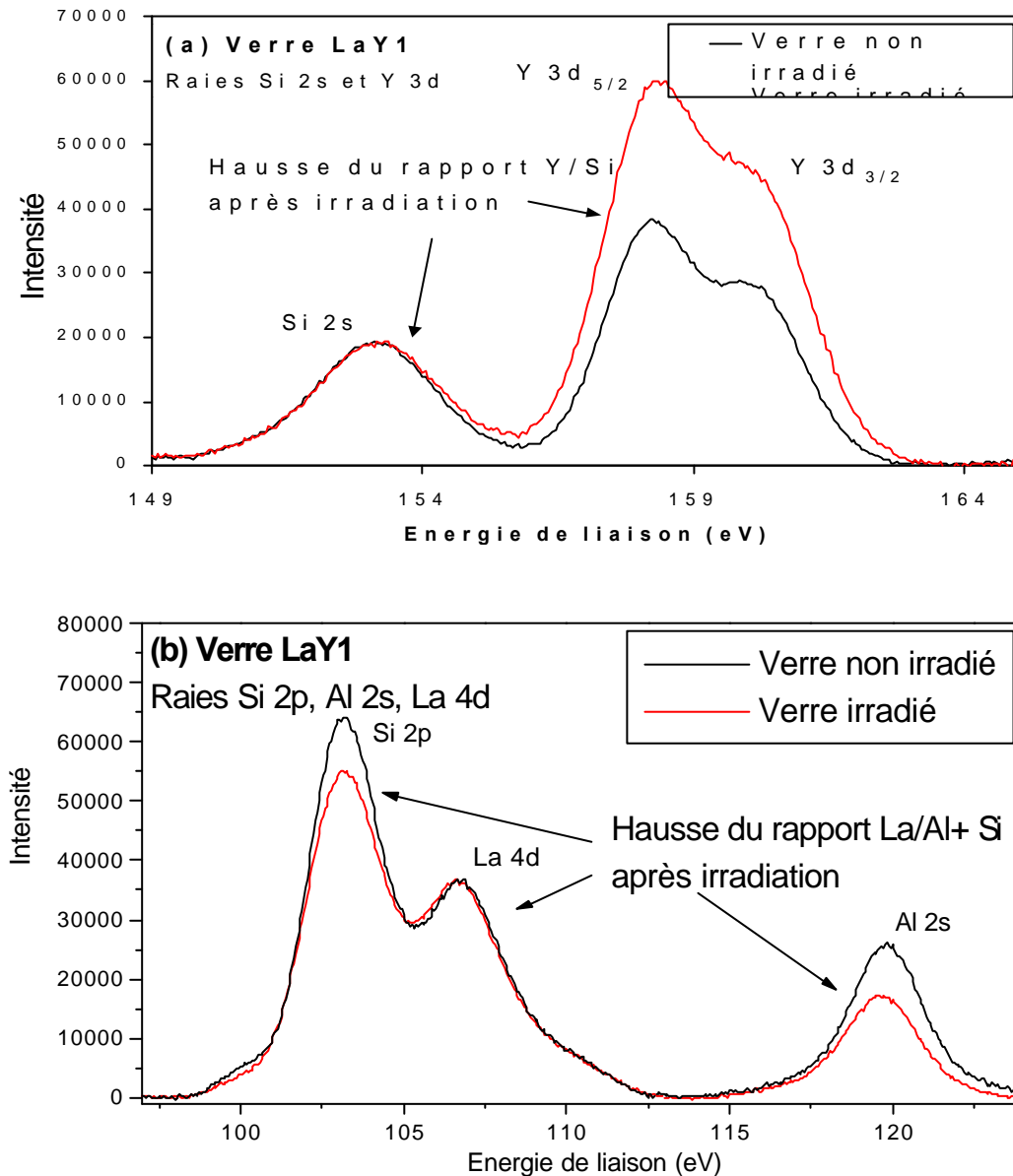


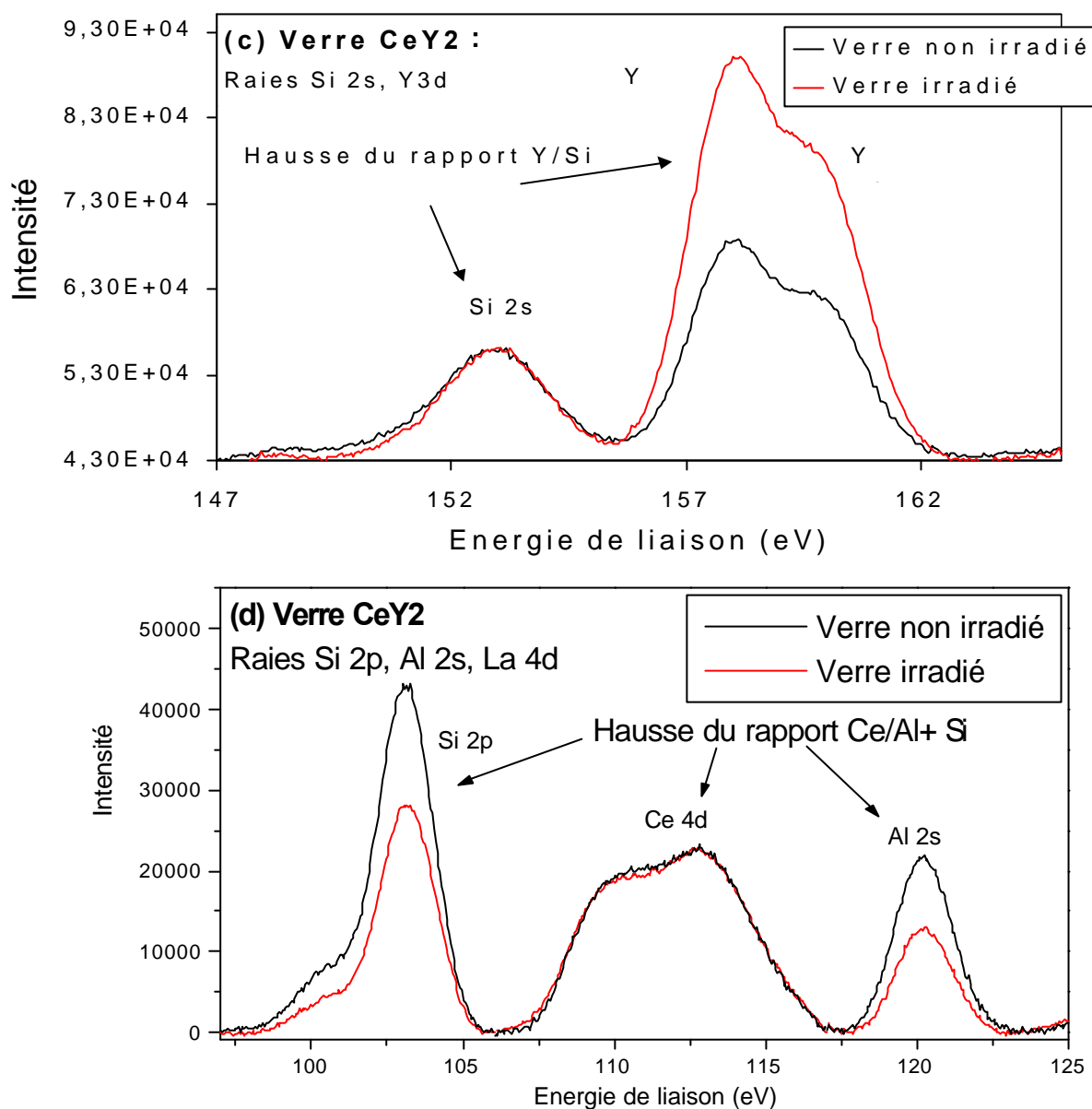
**Figure V-12** : Schéma de la section transverse d'un échantillon de verre irradié aux ions  $Bi^+$  de 200 keV

La zone 1 est enrichie en Y et Ln, la zone 2 comporte l'essentiel du bismuth implanté et plus profond se trouve le verre sain. A noter que les mêmes observations peuvent être faites pour les deux verres implantés LaY1 et CeY2.

V-2-1-2 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS) :

Afin de ne caractériser que les premiers nanomètres sous la surface, des analyses XPS ont été menées sur les échantillons de verre irradiés (profondeur analysée comprise entre 1 et 5 nm selon l'élément). Les spectres obtenus pour les raies d'émission Si 2s, Y 3d d'une part, et Si 2p, Al 2s, La 4d d'autre part sont représentés dans la figure V-13.





**Figure V-13 :** Spectres XPS obtenus sur les verres LaY1 (a, b) et CeY2 (c, d) : raies Si 2s, Y 3d et Si 2p, Al 2s, La 4d

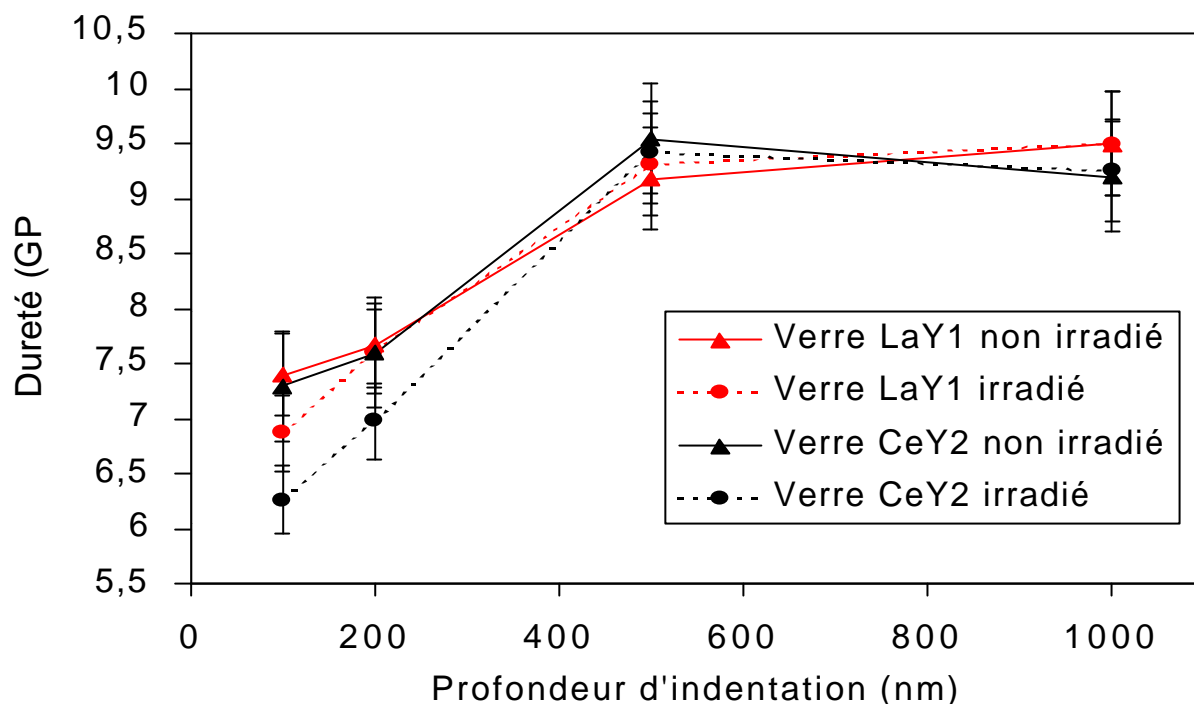
Les rapports Y/Si et Ln/Si+Al (Ln = La pour LaY1 et Ce pour CeY2) sont plus importants pour les verres irradiés, ce qui signifie que la surface du verre s'est enrichie en terre rare et en yttrium sur au moins cinq nanomètres (profondeur maximale d'analyse). A noter que le cérium à la valence IV n'a pas été mis en évidence lors de ces analyses (pas de pic à 916,4 eV, voir partie IV-1-3-2). Cela indique que l'irradiation aux ions Bi<sup>+</sup> ne conduit pas, à priori, à une oxydation du cérium comme c'est le cas des irradiations β.

### V-2-2 Effets de l'irradiation aux I.L. sur la dureté des verres

La dureté superficielle des verres irradiés a été mesurée sur quatre profondeurs d'indentation; 100, 200, 500 et 1000 nm (figure V-14). Rappelons que la profondeur maximale d'implantation des ions Bi<sup>+</sup> dans la matière est de l'ordre de 100 nm. Ainsi, ce sont



les indentations les plus superficielles qui sont les plus susceptibles d'être influencées par une éventuelle variation de dureté.



**Figure V-14** : Valeurs de dureté (en Gpa) en fonction de la profondeur d'indentation (100, 200, 500 et 1000 nm), pour les verres LaY1 et CeY2 avant et après irradiation

Les valeurs de dureté diminuent pour les faibles profondeurs d'indentation quel que soit l'échantillon (implanté ou pas). On peut attribuer cette baisse de dureté superficielle dans le cas des verres non irradiés à l'hydratation qui a été mise en évidence au chapitre III par ERDA. Cette pellicule hydratée influe surtout sur les indentations à 100 nm, son épaisseur étant de cet ordre de grandeur. Il est de ce fait difficile d'interpréter les différences observées entre verres irradiés et non irradiés. On peut cependant remarquer que les valeurs mesurées à 100 nm (et à 200 nm pour CeY2) pour les premiers sont sensiblement inférieures à celles reportées pour les seconds.

Une baisse de la dureté superficielle a également été observée pour un verre R7T7 simplifié (borosilicate alcalin) irradié aux ions  $Kr^{3+}$  par Abbas et al. [2, 7]. Cet auteur a corrélé ce phénomène à la formation d'oxygène moléculaire suite à la migration et à la ségrégation des ions alcalins sous irradiation. La baisse de dureté observée dans notre cas pour les verres LaY1 et CeY2 pourrait également être le signe d'une telle migration des terres rares et de l'yttrium sous le faisceau d'ions bismuth. Toutefois, la faible mobilité de ces éléments comparé aux ions alcalins est susceptible de réduire considérablement l'ampleur de ce phénomène, ce qui explique les faibles écarts de dureté mis en évidence.

### ☉ Points à retenir des parties V-2-1 et V-2-2 :

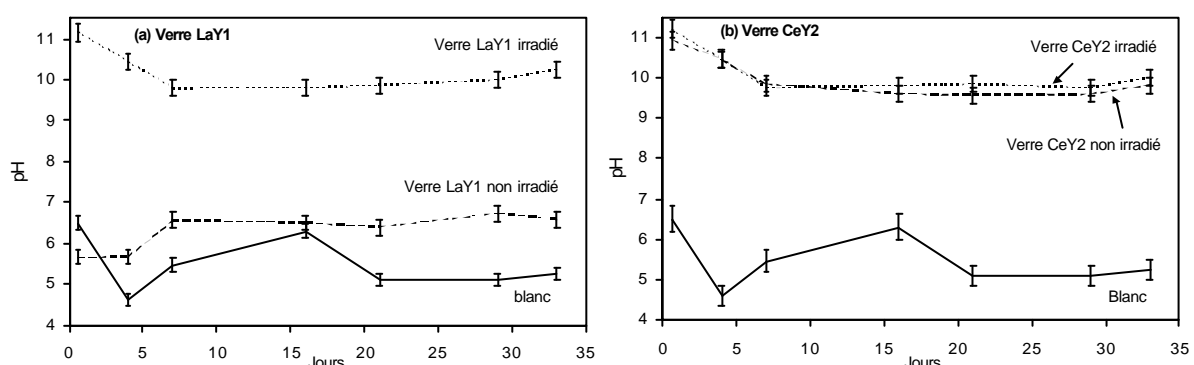
- **Enrichissement** sur les 19 premiers nanomètres de verre **en Y et La (Ce)** après implantation de bismuth en subsurface.
- Légère **baisse de la dureté superficielle** sur 100 nm (voir 200 nm pour le verre CeY2) après implantation.
- Possible formation d'**oxygène moléculaire** et **migration**, voire **ségrégation**, des éléments modificateurs (Y et/ou La(Ce)).

### V-2-3 Effets de l'irradiation aux I.L. sur la durabilité chimique

Les verres LaY1 et CeY2 irradiés au bismuth ont été lixiviés pendant 33 jours à 90°C en condition statique dans de l'eau bi-distillée ( $S/V = 0,06 \text{ cm}^{-1}$ ). L'évolution du pH de la solution lixiviante en fonction du temps (partie V-2-3-1), les pertes de masse normalisées (partie V-2-3-2), ainsi que la morphologie et la composition superficielle du verre altéré (partie V-2-3-3) ont été étudiées. Une comparaison avec les résultats obtenus sur des échantillons non irradiés a été effectuée pour mettre en évidence l'effet de l'irradiation aux ions lourds sur la durabilité chimique de ces deux compositions de verre.

#### V-2-3-1 Evolution du pH en fonction du temps

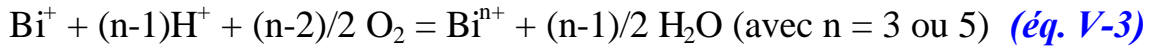
Le pH a été laissé libre d'évoluer durant les 33 jours de lixiviation, les valeurs relevées à échéances de temps régulières sont représentées pour chaque composition de verre (irradié et non irradié) dans la figure V-15.



**Figure V-15 :** Evolution du pH en fonction du temps pour les verres LaY1 (a) et CeY2 (b) irradiés et non irradiés

L'influence de l'irradiation est très faible pour le verre au cérium, pour lequel on observe une hausse du pH dans les premiers instants de la lixiviation pour les raisons déjà exposées au chapitre III (oxydation du cérium III avec consommation de protons). En revanche, pour le verre au lanthane le pH correspondant à l'échantillon irradié s'est avéré bien

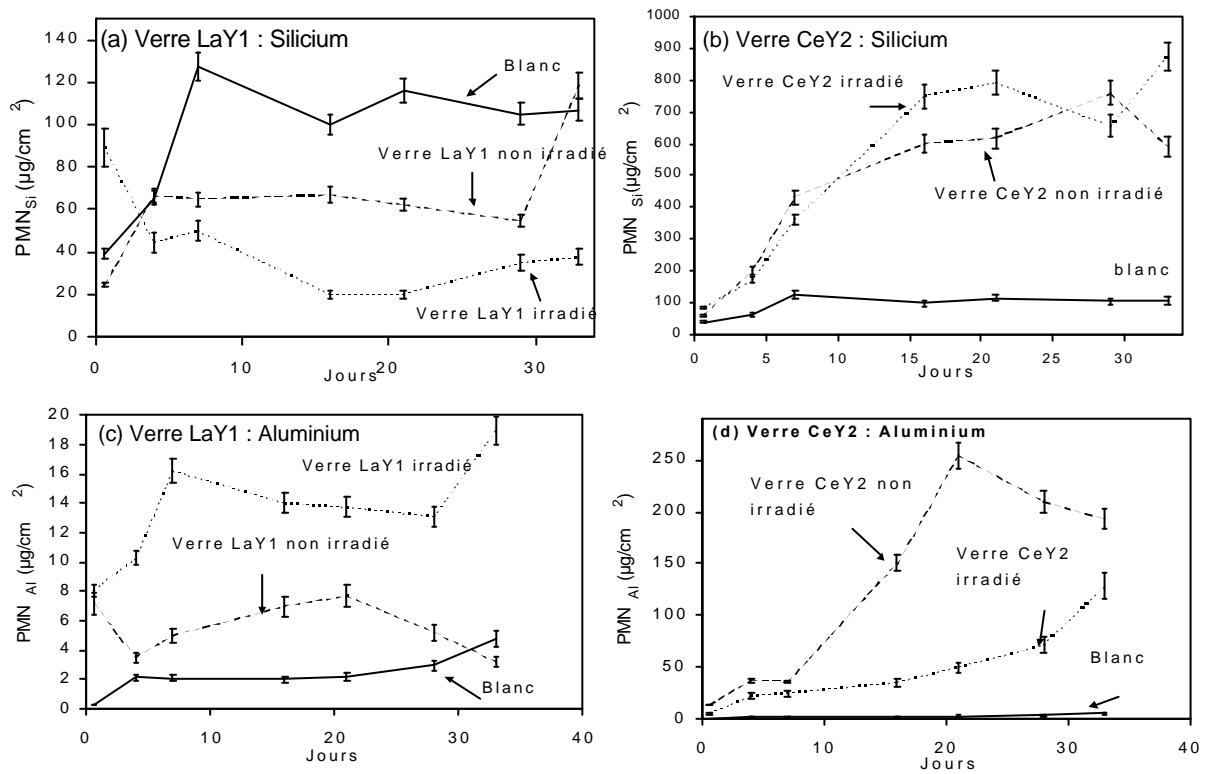
supérieur à celui du verre non irradié, et ce, dès les premiers instants de l'altération. L'allure de la courbe pour le verre LaY1 irradié est d'ailleurs très similaire à celle observée pour les deux verres au cérium, ce qui laisse penser que des processus comparables sont à l'origine de ces évolutions. En effet, le bismuth implanté en subsurface est initialement à la valence I mais cet élément présente deux autres valences stables : valences III et V. Il est ainsi probable qu'une oxydation se soit produite durant la lixiviation impliquant les ions  $\text{Bi}^+$  selon une réaction comparable à celle impliquant les ions  $\text{Ce}^{3+}$  (éq. IV-17) :

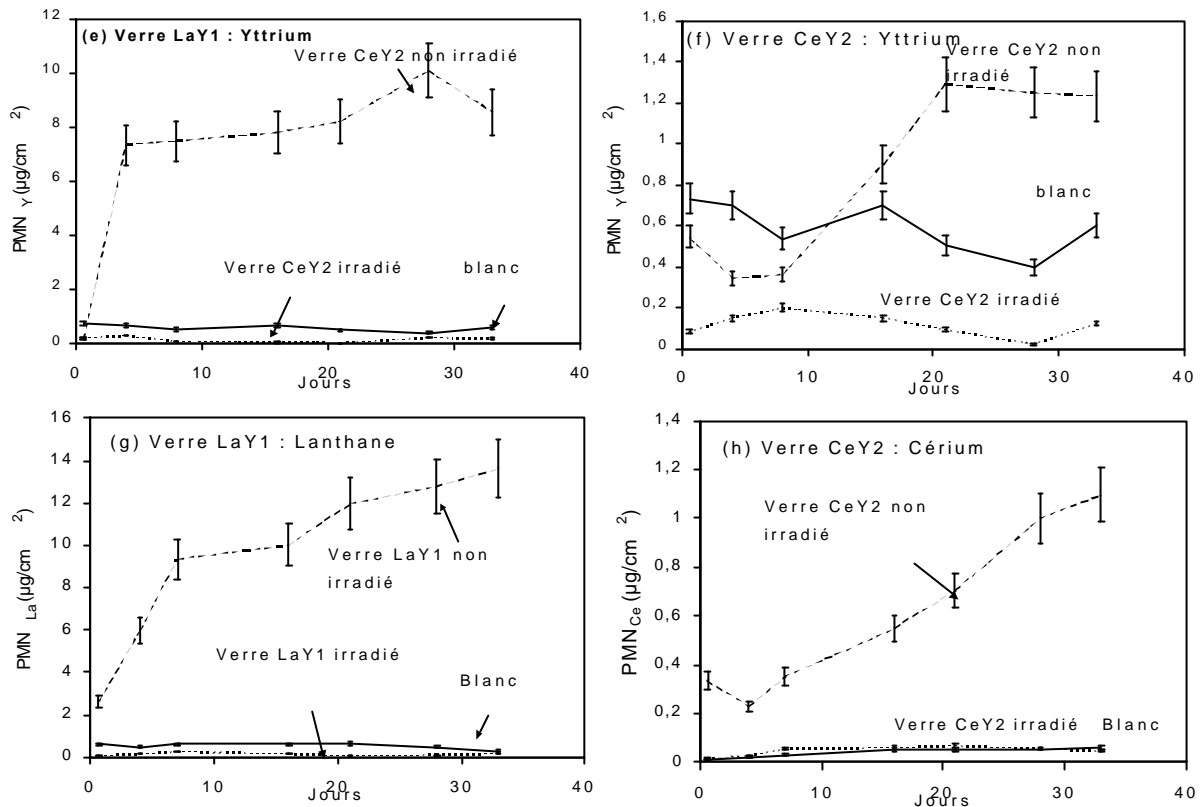


La consommation d'ions  $\text{H}^+$  par oxydation des ions  $\text{Bi}^+$  pourrait justifier la hausse de pH observée dans la figure V-15a ( $\text{pH}_f \approx 10$ ), alors que pour le verre LaY1 non irradié, le pH reste relativement stable autour de  $\text{pH} \approx 6,5$ .

### V-2-3-2 Pertes de masse normalisées

Les pertes de masse normalisées en fonction du temps sont représentées pour chacun des verres (irradié ou non irradié) dans la figure V-16.





**Figure V-16 :** Pertes de masse normalisées en fonction du temps pour les verres LaY1 et CeY2 irradiés et non irradiés :  $\text{PMN}_{Si}$  (a, b),  $\text{PMN}_{Al}$  (c, d),  $\text{PMN}_Y$  (e, f) et  $\text{PMN}_{La/Ce}$  (g, h)

Dans le cas du verre LaY1, les relâchements en Al, Y et La sont très dépendant du pH. Ainsi, pour l'échantillon irradié ( $\text{pH}_f \approx 10$ ), les valeurs de  $\text{PMN}_{Al}$  sont plus importantes (respectivement plus faibles pour  $\text{PMN}_Y$  et  $\text{PMN}_{La}$ ) que celles mesurées en solution pour le verre non irradié ( $\text{pH}_f \approx 6,5$ ). Cela est lié à la solubilité de ces éléments en solution, qui est moindre à  $\text{pH} = 10$  pour Y et La, mais plus importante pour Al (voir figure IV-15). Concernant le silicium, les valeurs  $\text{PMN}_{Si}$  indiquées dans la figure V-16a sont inférieures à celles mesurées pour le blanc (lixiviation à vide), ce qui rend délicate toute interprétation.

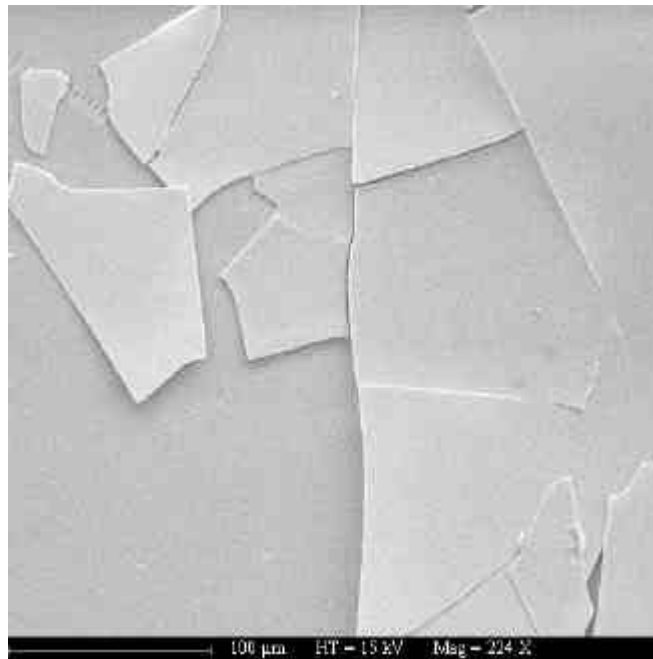
Pour le verre CeY2, les différences observées entre l'échantillon irradié et non irradié ne sont apparemment pas liées aux variations de pH comme dans le cas du verre LaY1. En effet, l'évolution de ce dernier en fonction du temps est tout à fait similaire pour les deux échantillons. Ce sont donc bien les modifications structurales et/ou de composition dans la zone irradiée qui sont à l'origine des différences de relâchement. On observe ainsi que l'yttrium et le cérium sont nettement moins relâchés en solution lorsque le verre a été préalablement irradié aux I.L. (figure V-16f et 16h). Rappelons que l'analyse RBS a indiqué précédemment que les 19 premiers nanomètres du verre s'étaient enrichis en Y et Ce (+ 26 % at.) du fait de l'irradiation. Une hypothèse peut donc être formulée afin de corréliser ces deux informations : l'accumulation d'yttrium et de cérium en surface du verre durant l'irradiation peut conduire à une passivation plus rapide et/ou plus efficace de ce dernier au cours de la lixiviation. En effet, nous avons vu au chapitre III que l'yttrium et le cérium sont les éléments qui semblent contrôler la dissolution du verre, notamment par leur faible solubilité à  $\text{pH} = 10$ . Une hausse de leur teneur dans les premiers nanomètres du verre du fait de l'irradiation est donc susceptible par la suite de favoriser (et d'accélérer) l'accumulation de ces éléments en surface du verre durant l'altération. Outre les relâchements moindres en Y et Ce mesurés en

solution, remarquons que ce processus conduit également au ralentissement du passage en solution de l'aluminium par rapport au verre non irradié (figure V-16d).

### V-2-3-3 Analyse des verres irradiés et altérés

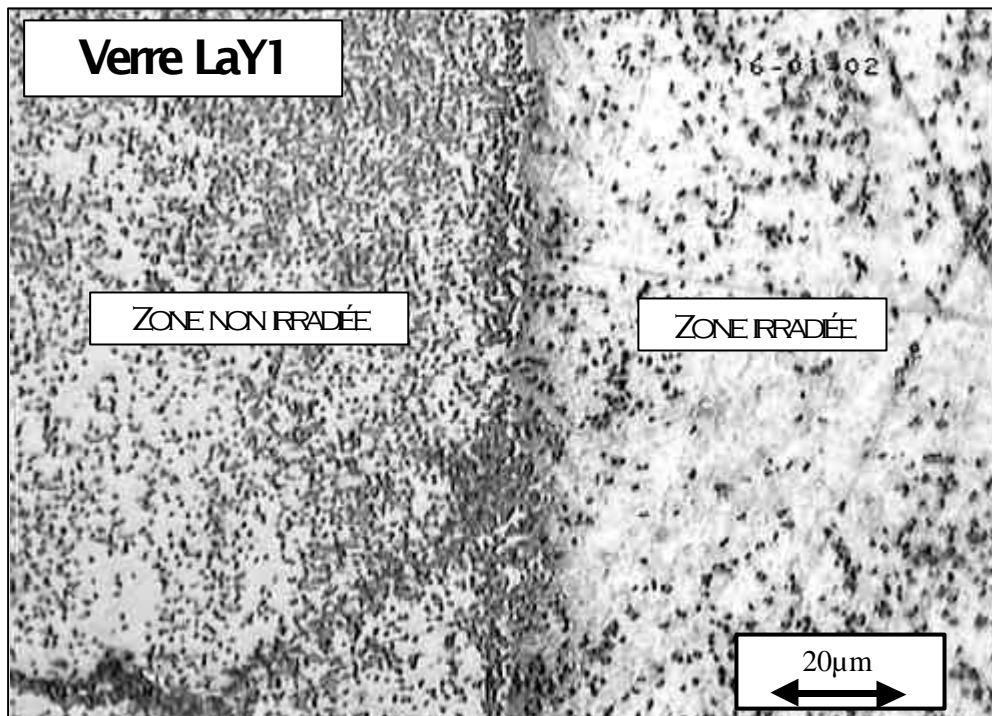
→ Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB EDS)

Les images en électrons secondaires réalisées sur les verres au cérium après altération n'ont révélé aucune différence entre échantillon irradié et non irradié. Dans les deux cas, une couche d'altération de quelques microns est observée en surface du verre et nous avons vu au chapitre III qu'il s'agissait d'une pellicule riche en Ce(IV) et en Y (figure V-17).



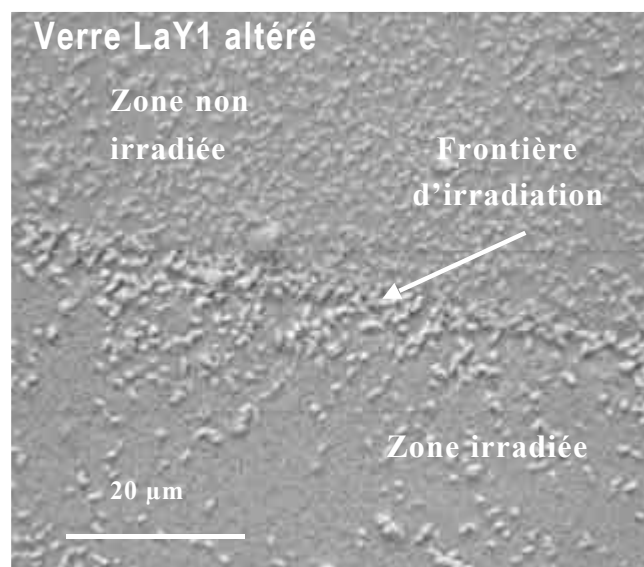
**Figure V-17** : Pellicule d'altération observée en électrons secondaires pour le verre CeY2 irradié puis altéré

Rien dans l'aspect de cette pellicule ne distingue le verre irradié du verre non irradié, ce qui laisse penser que le mécanisme général de la dissolution n'est pas modifié du fait de l'implantation en bismuth. Concernant le verre au lanthane, une photo du verre altéré a été prise au microscope optique à la frontière entre la zone initialement irradiée et la zone non irradiée (sur le même échantillon) et est représentée dans la figure V-18.



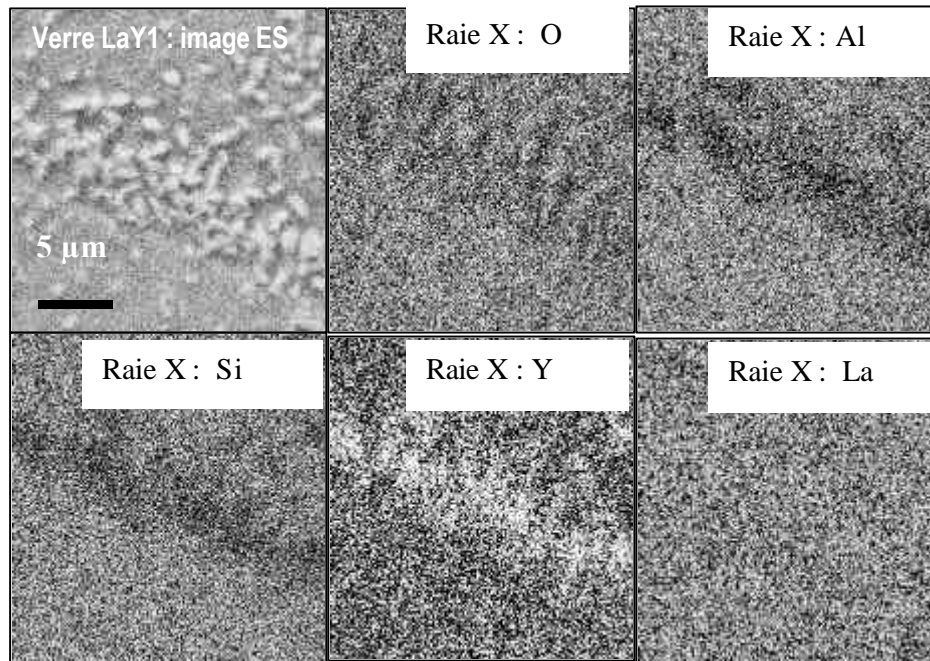
**Figure V-18** : Photo prise au microscope optique de la surface du verre LaY1 à la frontière d'irradiation, après altération

On distingue nettement sur cette photo la zone irradiée de la zone non irradiée, séparées par une frontière comportant une densité importante de ce que l'on qualifiera à ce stade de "points sombres". Ces derniers sont en réalité de petits dépôts de quelques microns qui se sont formés en surface du verre durant l'altération. La partie irradiée (zone à droite sur la photo) présente une faible densité de dépôts, alors que leur nombre semble plus important dans la partie non irradiée (zone de gauche). Une image de cette même frontière a été réalisée en électrons secondaires (MEB) et est représentée dans la figure V-19.



**Figure V-19** : Image en électrons secondaires (MEB) du verre LaY1 à la frontière d'irradiation, après altération

On distingue mieux sur cette photo les dépôts superficiels qui, s'ils semblent moins nombreux dans la partie irradiée, présentent un diamètre moyen nettement plus important dans cette même zone que sur la partie non irradiée. L'analyse en émission X a logiquement confirmé ce que l'analyse du verre non irradié altéré nous avait indiqué au chapitre III (figure V-20).

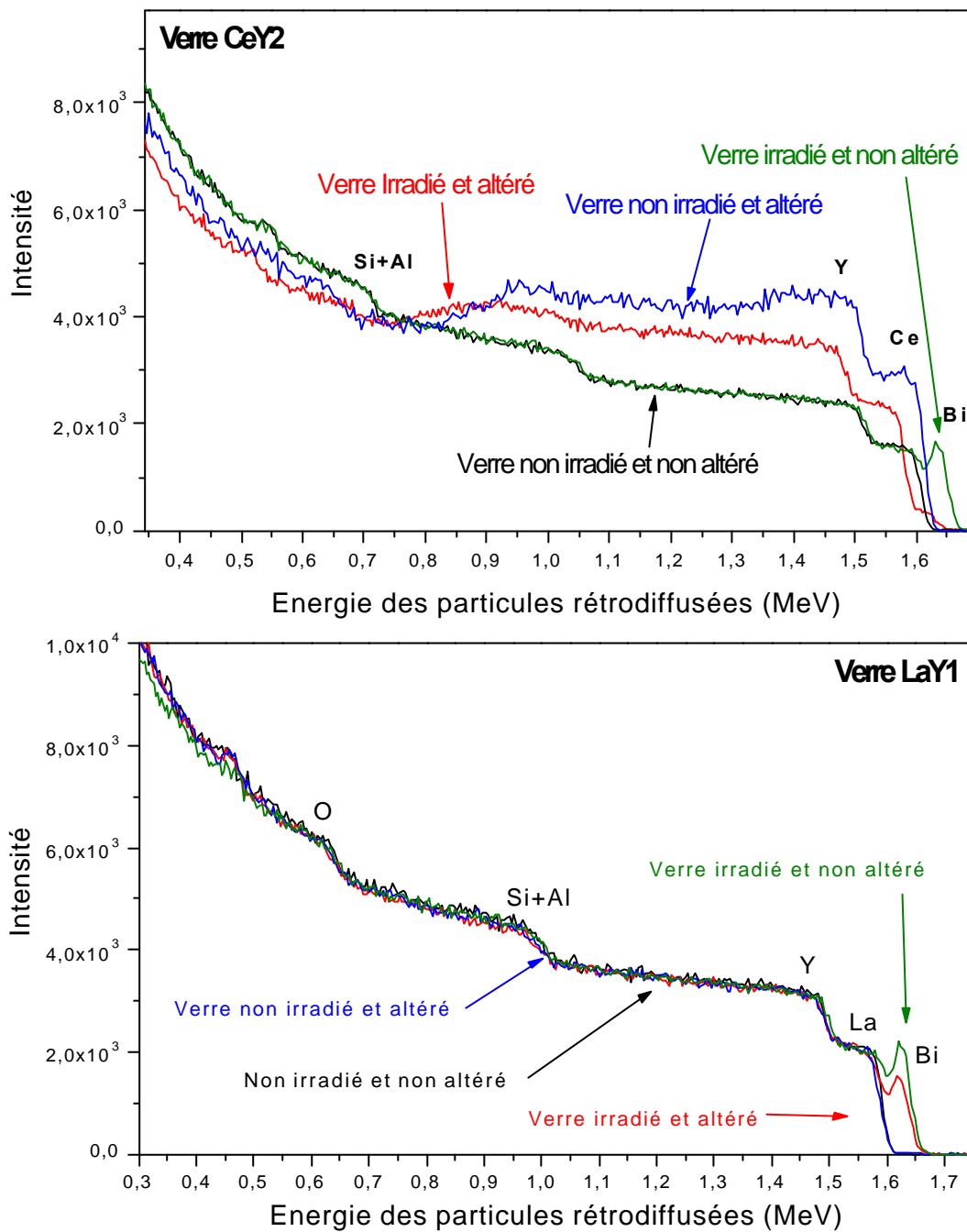


**Figure V-20 :** Image en électrons secondaires et cartographies X élémentaires de la frontière d'irradiation du verre LaY1 après altération

Les dépôts observés en surface du verre altéré (irradié et non irradié) sont enrichis en yttrium, vraisemblablement des phases  $Y(OH)_3$  (voir aussi partie IV-2-2-2). Leur présence peut signifier une répartition hétérogène de cet élément initialement en surface du verre LaY1. Ces zones localement enrichies en yttrium donnent lieu à de petits dépôts après hydrolyse des liaisons Y-O pour former des phases  $Y(OH)_3$ . Par ailleurs la même couche enrichie en Al et déjà observée au chapitre IV pour le verre non implanté (voir figure IV-22) s'est formée en surface du verre irradié. Cela indique que le comportement général du verre n'est pas modifié fondamentalement par l'irradiation. L'accroissement de la taille des dépôts de  $Y(OH)_3$  formés en surface du verre, pourrait être le signe qu'il y a eu ségrégation de l'yttrium sous irradiation. Ainsi, les zones déjà initialement enrichies en Y ont vu leur taille croître sous l'effet de cette migration, ce qui a donné lieu après hydrolyse des liaisons Y-O à des phases  $Y(OH)_3$  de taille plus importante.

→ Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

L'analyse RBS effectuée sur chacun des échantillons de verre a conduit aux spectres représentés dans la figure V-21.



**Figure V-21** : Spectres RBS obtenus sur les verres LaY1 (a) et CeY2 (b) avec un faisceau incident de particules  $^4\text{He}^+$  d'énergie 1,8 MeV

La simulation de ces spectres par le logiciel SIMNRA a permis de déterminer la composition ainsi que l'épaisseur globale de la couche d'altération dans chaque cas (tableau V-5). En réalité, plusieurs couches de compositions différentes ont été superposées afin de modéliser au mieux les spectres expérimentaux. La résolution en profondeur de cette technique est de 20 à 30 nm et l'incertitude sur les compositions SIMNRA a été évaluée à  $\pm 5$  %.



	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche
Épaisseur (nm)	69	173	69	/
Verre LaY1 non irradié et altéré (% at.)	Si : 0,140 Al : 0,120 Y : 0,060 La : 0,060 O : 0,594 H : 0,026	Si : 0,141 Al : 0,128 Y : 0,050 La : 0,050 O : 0,594 H : 0,010	Si : 0,140 Al : 0,120 Y : 0,065 La : 0,065 O : 0,620	Verre sain
Épaisseur (nm)	69	173	69	/
Verre LaY1 irradié et altéré (% at.)	Si : 0,140 Al : 0,120 Y : 0,068 La : 0,068 O : 0,578 Bi : 0,001 H : 0,025	Si : 0,141 Al : 0,128 Y : 0,050 La : 0,050 O : 0,598 Bi : 0,022 H : 0,010	Si : 0,140 Al : 0,120 Y : 0,065 La : 0,065 O : 0,610	Verre sain
Épaisseur (nm)	240	1744	922	401
Verre CeY2 non irradié et altéré (% at.)	Si : 0,040 Al : 0,040 Y : 0,080 Ce : 0,075 O : 0,737 H : 0,028	Si : 0,030 Al : 0,030 Y : 0,070 Ce : 0,072 O : 0,770 H : 0,028	Si : 0,030 Al : 0,030 Y : 0,063 Ce : 0,063 O : 0,763 H : 0,051	Si : 0,090 Al : 0,080 Y : 0,051 Ce : 0,051 O : 0,688 H : 0,040
Épaisseur (nm)	240	1744	1303	401
Verre CeY2 irradié et altéré (% at.)	Si : 0,040 Al : 0,040 Y : 0,060 Ce : 0,072 O : 0,755 Bi : 0,005 H : 0,028	Si : 0,030 Al : 0,030 Y : 0,060 Ce : 0,072 O : 0,780 H : 0,028	Si : 0,030 Al : 0,030 Y : 0,065 Ce : 0,064 O : 0,760 H : 0,051	Si : 0,090 Al : 0,080 Y : 0,053 Ce : 0,053 O : 0,684 H : 0,040

**Tableau V-5 :** Composition et épaisseurs des différentes couches utilisées afin de simuler par le logiciel SIMNRA les spectres expérimentaux

Pour le verre au lanthane, les épaisseurs hydratées sont du même ordre de grandeur avec ou sans irradiation préalable de l'échantillon. Néanmoins, la teneur en Y et La dans les 70 premiers nanomètres est légèrement plus importante pour le verre irradié (0,068 contre 0,060 % at.). Le pH plus élevé de la solution lixiviante dans ce dernier cas (voir figure V-16) pourrait expliquer la plus grande rétention de ces éléments en surface (très insolubles à pH = 10).

Le verre au cérium non irradié présente une épaisseur hydratée légèrement inférieure à celle du verre irradié correspondant (3,3  $\mu\text{m}$  contre 3,7  $\mu\text{m}$ ), mais une teneur en Y sensiblement plus importante dans les 240 premiers nanomètres (0,08 % at. contre 0,06 % at.). Les teneurs en cérium et aluminium à la surface des deux verres sont par ailleurs

comparables. Rappelons que les teneurs en Al, Y et Ce mesurées en solution se sont avérées inférieures pour le verre irradié avec un pH du milieu aqueux évoluant pourtant de manière quasi-identique pour les deux expériences. On s'attendait donc logiquement à observer une surface plus enrichie en Y+Ce, conséquence d'une rétention plus grande de ces éléments en surface, voir à une pellicule d'altération plus fine à la surface du verre irradié, résultat d'une passivation plus efficace. L'inverse est observé ce qui peut paraître assez énigmatique. Précisons cependant que l'épaisseur de la pellicule d'altération ne semble pas très homogène et que sa composition peut varier d'un endroit à l'autre de la surface. Un plus grand nombre de points aurait été nécessaire mais la tâche s'est avérée compliquée en raison de la fragilité de la pellicule d'altération dont des morceaux ont souvent été éjectés sous faisceau malgré une densité de courant très faible. Ces difficultés ne nous ont donc pas permis de conclure catégoriquement concernant l'influence de l'irradiation sur la composition superficielle du verre altéré. On peut uniquement dans ce cas se fier à l'analyse des lixiviats pour évaluer les conséquences de l'implantation en Bi sur la tenue générale du verre à l'altération. Précisons enfin que la ségrégation de l'yttrium mise en évidence en surface du verre LaY1 est aussi susceptible de se produire dans le cas du verre au cérium. Néanmoins, les dépôts locaux observés en surface du verre LaY1 après altération sont vraisemblablement masqués par l'épaisse pellicule de surface, formée durant la lixiviation consécutivement à l'oxydation du cérium.

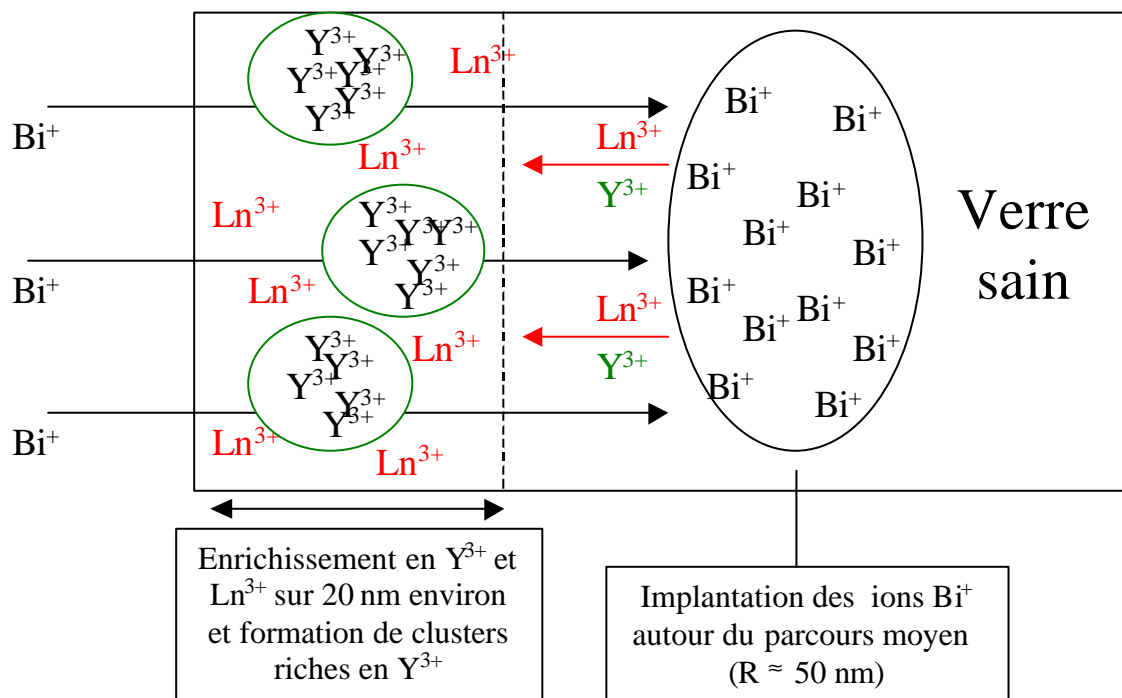
#### ☛ Points à retenir de la partie V-2-3 :

- **Oxydation des ions Bi<sup>+</sup>** durant la lixiviation du verre LaY1 → **hausse du pH** et modification de la solubilité des éléments en solution.
- **Relâchements moindres en Al, Y et Ce** après implantation dans le cas du verre CeY2.
- **Ségrégation possible de Y** en surface du verre → **augmentation de la taille des dépôts Y(OH)<sub>3</sub>** après lixiviation.

#### V-2-4 Discussion : représentativité des irradiations aux I.L.

Lors de la désintégration d'un radioélément, un noyau de recul (quelques centaines de keV) et une particule  $\alpha$  ( $\approx 5$  MeV) sont émis. Lorsque ce radioélément est placé dans une matrice solide, le noyau de recul, plus lourd, produit beaucoup de dégâts dans la matière au travers notamment des cascades de collisions atomiques qui déplacent un grand nombre de noyaux. Les ions Bi<sup>+</sup> utilisés dans les expériences d'implantation provoquent dans le verre le même type de cascades ; néanmoins, l'utilisation d'un faisceau externe présente des limites qui ont déjà été évoquées dans la partie "garde-fous" au chapitre I (partie I-3-5-3). Parmi les particularités gênantes de cette méthode se trouvent l'anisotropie du faisceau de particules et la charge portée par les ions implantés. Ces deux paramètres conduisent en effet à l'accumulation de charges positives en subsurface (voir figure I-23), ce qui explique vraisemblablement l'enrichissement en Y et Ln (Ln = La ou Ce) observé dans les premiers nanomètres du verre après implantation (voir figure V-12). En effet, les ions Y<sup>2+</sup> et Ln<sup>3+</sup> contenus initialement dans la zone où viennent s'implanter les ions Bi<sup>+</sup> (entre 20 et 80 nm sous la surface) subissent une répulsion électrostatique qui contribue à les faire migrer vers la

surface. On peut logiquement se demander si ce phénomène se produirait dans le cas où le verre serait irradié de manière interne et isotrope (dopage du verre en radionucléides). De même l'oxydation des ions  $\text{Bi}^+$  durant la lixiviation a des effets importants sur le pH du milieu lixiviant et donc sur les relâchements en solution du verre LaY1. Ce phénomène est également propre à l'utilisation des ions  $\text{Bi}^+$ , cet élément étant stable à des degrés d'oxydation plus élevés en milieu oxydant. Il faut donc faire la part des choses entre ce qui est représentatif des conditions réelles d'immobilisation d'actinides mineurs (répartition homogène de radionucléides au sein du verre), et ce qui est uniquement lié à la méthode de simulation mise en œuvre ici. En outre, concernant les expériences de lixiviation, nous avons vu que les variations de pH influaient grandement sur les relâchements en solution des verres. Pour éviter ces effets liés au pH de la solution il aurait fallu mener des expériences à pH fixe. Les différences observées dans ces conditions auraient ainsi été corrélées uniquement aux dégâts d'irradiation dans la matière. Néanmoins, parmi les phénomènes intéressants révélés par ces expériences se trouve la ségrégation des ions  $\text{Y}^{3+}$  sous irradiation, qui conduit à la formation de phases secondaires très localisées en surface du verre LaY1 après lixiviation. Ces clusters, s'ils se forment aussi en condition d'irradiation interne, sont susceptibles de modifier considérablement les propriétés physico-chimiques du verre et sa durabilité chimique. Ce point revêt une importance primordiale dans les prédictions à long terme du comportement à l'altération de cette matrice vitreuse, les ions  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  jouant ici le rôle de fantômes chimiques des actinides trivalents. La figure V-22 représente schématiquement la migration des ions  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}$  = Lanthanides) ainsi que la ségrégation de ces derniers.



**Figure V-22 :** Représentation schématique de la migration des ions  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  et de la ségrégation des ions  $\text{Y}^{3+}$  en surface lors de l'implantation des verres en bismuth

La ségrégation des ions  $\text{Ln}^{3+}$  sous irradiation, si elle se produit, ne se traduit pas par la formation de dépôts en surface du verre après lixiviation comme pour l'yttrium. Deux raisons peuvent expliquer cette différence entre ions  $\text{Y}^{3+}$  et ions  $\text{Ln}^{3+}$ . Premièrement, la force de la liaison  $\text{Ln-O}$  est plus importante que la force de la liaison  $\text{Y-O}$ , ce qui rend les terres rares sensiblement moins mobiles que l'yttrium au sein du verre. Deuxièmement la solubilité de

l'hydroxyde d'yttrium est légèrement inférieure à celle de l'hydroxyde de lanthane ou de cérium (voir figure IV-15). Ce dernier point pourrait justifier la recondensation de  $Y(OH)_3$  sous forme de dépôt en surface alors que  $La(OH)_3$  est plus éloigné de sa limite de solubilité. Cela signifierait dans ce cas que des clusters riches en ions  $Ln^{3+}$  se sont formés au même titre que les clusters riches en ions  $Y^{3+}$  durant l'implantation mais que leur présence ne s'est pas traduite par la formation de dépôts locaux lors de l'altération.

## **Conclusions**

D'une manière générale les irradiations  $\beta$  ou I.L. influent sur la durabilité chimique des verres  $LaYSiAlO$  et  $CeYSiAlO$  essentiellement de par les fluctuations de pH engendrées par des modifications du degré d'oxydation de certains éléments. Ce phénomène recouvre une importance primordiale dans le cas des verres au lanthane implantés aux ions  $Bi^+$ , ces ions étant eux mêmes fortement oxydés lors de la lixiviation. Cela conduit à une forte hausse du pH de la solution lixiviante qui modifie notablement la solubilité des différents éléments et conduit à des relâchements en solution qui varient en conséquence. Concernant les irradiations  $\beta$ , ces réactions d'oxydo-réduction semblent moins prédominantes, ce qui se traduit par peu de modifications en terme de relâchements en solution. D'une manière générale la bonne tenue des verres  $LnYSiAlO$  ( $Ln = La$  ou  $Ce$ ) à l'irradiation  $\beta$  est une conséquence de la faible mobilité des éléments qui le constituent. En effet, l'absence de modificateurs classiques de type alcalin réduit les phénomènes de migration et de ségrégation sous faisceau même si une faible quantité d'oxygène moléculaire a pu se former sous irradiation ainsi que le suggère la baisse sensible de la dureté superficielle pour la plus forte dose appliquée. Parmi les principaux effets de l'irradiation  $\beta$  on peut néanmoins citer le piégeage de trous (et/ou d'électrons) sur certains éléments ( $Ce$  et peut-être aussi  $La$ ), et la modification de la coordinence de l'aluminium au sein du matériau (hausse de la proportion en  $Al_V$  et baisse de celle en  $Al_{IV}$ ). Concernant les irradiations I.L., l'enrichissement en  $Y$  et  $Ln$  constaté à la surface des verres irradiés est une conséquence des effets électrostatiques propres à l'anisotropie du faisceau d'ions utilisé. La forte répulsion coulombienne entre les ions  $Bi^+$  et les ions  $Y^{3+}/Ln^{3+}$  est probablement à l'origine de la migration des seconds vers la surface, ce qui provoque également une baisse de la dureté superficielle (formation probable de  $O_2$  dans la zone irradiée). La ségrégation de l'yttrium pourrait aussi être liée aux effets indésirables de l'utilisation d'un faisceau externe de particules chargées, mais semble révélatrice d'une plus grande mobilité de cet élément par rapport aux terres rares. Pour conclure, il faut préciser que la plupart des résultats obtenus ici en irradiation externe nécessitent une validation par des expériences d'auto-irradiation plus représentatives des conditions d'immobilisation d'actinides mineurs (dopage du verre en radionucléides). Cependant cette étude a permis d'apporter des informations intéressantes sur la tenue générale des verres  $LaYSiAlO$  et  $CeYSiAlO$  à l'irradiation. Celles-ci pourront servir ultérieurement à comparer ces verres à d'autres matrices potentielles de confinement de déchets radioactifs ayant subi les mêmes tests.

## **Références**

- [1] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard et G. Calas, Nucl. Inst. Meth. Phys Res. B, 166-167, 500-504 (2000)
- [2] A. Abbas, Y. Serruys, D. Ghaleb, JM Delaye, B. Boizot, B. Reynard et G. Calas, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys Res. B, 166-167, 445-450 (2000)
- [3] B. Boizot, article soumis en 2002
- [4] A. Abbas, Thèse de doctorat, Université Paris 7 (2001)
- [5] A. Bishay, J. Non-Cryst. Solids 3, p. 54-114 (1970)
- [6] A. Bishay, Phys. Chem. Glasses, Vol. 15, N°4, p.109-12, part.1 (1974)
- [7] A. Bishay, Phys. Chem. Glasses, Vol. 18, N°1, p. 24-26, part.2 (1977)
- [8] E.R. Vance and D.J. Mackey, Optical study of  $U^{5+}$  in zircon, J. Phys. C Solid State Phys. 7, 1898-1908 (1974)

## **Articles publiés ou soumis sur les sujets abordés dans ce chapitre**

*Article n°1* : "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln = La or Ce) in aqueous media : Part 2- Influence of heavy ion irradiation on mechanisms and rate of hydrolysis"

*Article n°2* : "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln = La or Ce) in aqueous media : Part 3 - Influence of  $\beta$  irradiation on structure and hydrolysis mechanisms"

## Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln = La or Ce) in aqueous media :

### Part 2-Influence of heavy ion irradiation on mechanisms and rate of hydrolysis

S. Gavarini<sup>1,2</sup>, F.Carrot<sup>1</sup>, P.Trocellier<sup>1</sup>, G. Matzen<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, UMR 9956, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette (France)

<sup>2</sup> CRMHT, CNRS UPR 4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2 (France)

#### Abstract

LnYSiAlO glasses (Ln = rare earth (RE) = La or Ce) are considered as potential matrices for the storage of specific minor actinides. Collision cascades induced by heavy recoil atoms emitted during  $\alpha$ -disintegration of radioelements can cause important modifications in the glass structure and thus influence its chemical durability. To simulate these effects, glass samples were irradiated with bismuth ions accelerated to 200 keV using an implanter (integrate dose  $\approx 10^{E10}$  Gy). Monoliths are then leached in static bidistilled water (pH  $\approx 5.5$ ) for one month in an autoclave heated at 90°C. RBS spectrometry performed on glasses after irradiation indicates that there is Y and RE accumulation in the firsts 20 nm near the surface. Leaching experiments are performed and normalized releases as well as pH free evolution are measured at different time of the experiments. For Ce-glass, the likely oxidation of Ce(III) into Ce(IV) during leaching leads to an increased pH and to the formation of a Ce(IV)-rich layer at the glass/solution interface. This modification of pH and the look of the altered layer is similar for both irradiated and unirradiated glass. Concerning LaYSiAlO glasses, the presence of Bi<sup>3+</sup> ions implanted beneath the glass, plays a more important role. The likely oxidation of Bi<sup>3+</sup> into Bi<sup>3+</sup> or Bi<sup>5+</sup> results in a strong increase of the pH (H<sup>+</sup> consumption), which stabilize around pH<sub>f</sub> = 10 after a few days, compared with pH<sub>f</sub>  $\approx 6$  for unirradiated sample. In the same time, solution analysis shows that Y and RE elements are less released for irradiated La-glass, probably because of the low solubility of the corresponding hydroxide phases at pH  $\approx 9-10$ . The hypothesis of a segregation of Y element under irradiation is made, resulting in highly insoluble localized regions at the surface of the glasses. Limits of the external irradiation process as a simulation of real conditions of radioactive storage are discussed.

**PACS code :** 68.45.-v ; 28.41.Kw ; 41.75.Ak ; 29.30.Ef ; 61.16.Yc, 82.20, 82.40, 82.60, 68.35.D, 6180, 64.75, 68.45

**Key words :** Leaching, irradiation, storage, glass, aluminosilicate, rare-earth, dissolution, heavy ions.



## Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln = La or Ce) in aqueous media :

### Part 3 - Influence of $\beta$ irradiation on structure and hydrolysis mechanisms

S. Gavarini<sup>1,2</sup>, B. Boizot<sup>3</sup>, F.Carrot<sup>1</sup>, P.Trocellier<sup>1</sup>, G. Matzen<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, UMR 9956, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette (France)

<sup>2</sup> CRMHT, CNRS UPR 4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans Cedex 2 (France)

<sup>3</sup>Laboratoire des Solides Irradiés, CEA-CNR-Polytechnique, UMR 7642, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France)

#### Abstract

LnYSiAlO glasses (Ln = La or Ce) are considered as potential matrices for the specific storage of minor actinides.  $\beta$  particles emitted during the disintegration of fission products may cause important modifications to the glass network through electronic excitation and ionization. The influence of these processes on the structure of two analogous compositions of glass, involving La or Ce, and the consequences for their chemical durability were studied. Monoliths of glasses were irradiated with electrons that had been accelerated to 2.5 MeV and samples were then leached in static bidistilled water for one month at 90°C. Raman spectrometry, <sup>27</sup>Al MAS-NMR and EPR spectrometry experiments, performed after irradiation, globally indicated weak structural modifications. The two main effects of irradiation are an increase of the (Al<sub>IV</sub>)/(Al<sub>VI</sub>+Al<sub>V</sub>) ratio and the formation of a paramagnetic center in the case of La-glass. The former observation could indicate a slight migration and segregation of the RE, preferentially surrounded by highly charged Al<sub>V</sub> and Al<sub>VI</sub> units initially. The second point could be correlated with a change in the oxidation state of one of the La-glass component, possibly involved also in the increase of pH observed during leaching for this sample, through an oxidation reaction involving H<sup>+</sup> consumption. The reason why no similar paramagnetic center is created during irradiation for Ce-glass is not well understood but a possible charge trapping process involving Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> is developed. Finally, leaching solution analysis indicated that normalized elemental releases are almost unchanged after irradiation for both of the La and Ce-glass. The globally weak influence of  $\beta$  irradiation on this family of glass is subsequent to the low mobility of the major components that form high field strength bonds with oxygen.

**PACS code :** 61.43.Fs ; 68.45.-v ; 28.41.Kw; 29.30.Ef ; 61.16.Yc, 61.72, 76.30.M, 78.30.L, 41.75.F, H, 61.80.F

**Key words :** Leaching, glass, aluminosilicate,  $\beta$ , rare-earth, irradiation, dissolution, Raman, EPR, structure, nuclear, hydrolysis.





# Conclusion Générale



Ce travail de thèse avait pour but dans un premier temps de mieux comprendre les mécanismes de dissolution des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO, puis de déterminer les conséquences d'une irradiation externe aux électrons et aux ions lourds sur leur structure et leur durabilité chimique.

Les expériences de lixiviation en mode dynamique nous ont permis de confirmer que la vitesse initiale de dissolution de ce type de verre était inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à celle des verres borosilicates alcalins de type R7T7. Cette bonne durabilité chimique en milieu fortement renouvelé est liée à la non congruence des relâchements en solution. Les terres rares, l'yttrium ainsi que l'aluminium s'accumulent en surface du verre durant l'altération et comme ces éléments sont présents en quantité importante dans le verre (éléments majeurs), cela donne lieu à une passivation très efficace de la surface sur une épaisseur qui n'excède pas quelques centaines de nanomètres pour les verres au lanthane. Dans le cas des verres au cérium, la pellicule d'altération est plus épaisse et se détache nettement du verre sous-jacent. Les analyses XPS et XRD ont montré que cette couche superficielle contenait du Ce(IV) et que sa nature était amorphe. Il pourrait s'agir de CeO<sub>2</sub> ayant également incorporé de l'yttrium sous forme d'hydroxyde et des molécules d'eau. Les lixiviations en mode statique ont par la suite confirmé qu'il y avait bien oxydation du cérium durant l'altération, et ce, quel que soit le pH de la solution lixivante. La réaction proposée pour cette oxydation implique une consommation de protons, laquelle pourrait être impliquée dans la hausse du pH observée dès les premiers instants de la lixiviation en eau initialement distillée.

Une autre conséquence de cette oxydation du cérium est que l'ouverture du réseau vitreux augmente, ce qui favorise l'accès aux liaisons Si-O et Al-O par l'eau et facilite leur hydrolyse à pH basique. L'ouverture du réseau apparaît comme un facteur primordial dans la tenue à l'altération du verre puisqu'on observe une passivation bien plus efficace dans le cas des verres au lanthane pour lesquels la terre rare reste à la valence III au contact de la solution. Précisons que la moins bonne durabilité chimique des verres alcalins à pH basique est principalement liée à la grande mobilité des ions alcalins (et alcalino-terreux) qui donne lieu à une interdiffusion avec les protons de la solution. L'ouverture du réseau vitreux s'en trouve accentuée ce qui conduit à une hydrolyse importante des liaisons Al-O et Si-O et donne lieu à des relâchements relativement élevés en Si et Al à pH 13.

D'une manière générale, la durabilité chimique des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO est particulièrement bonne à pH basique ce qui les distingue des verres borosilicates alcalins. Cela est lié à la faible solubilité des terres rares et de l'yttrium à pH basique, ces éléments étant en quantité suffisamment importante dans le verre sain pour freiner le passage en solution des autres éléments. C'est une propriété particulièrement intéressante lorsque l'on sait que l'eau naturelle interstitielle, présente dans la roche géologique hôte (argile ou granite) devant accueillir les colis de déchets radioactifs, est légèrement basique (pH ≈ 8-9). De plus, on sait que l'érosion du colis par l'eau naturelle se fait à des débits très faibles, la roche hôte ayant été choisie pour sa faible perméabilité. Cela favorise d'autant la saturation de la solution vis à vis des terres rares et de l'yttrium et pourrait provoquer une passivation très rapide du verre dans de telles conditions. Notons cependant que d'autres facteurs sont susceptibles d'intervenir dans ces processus, comme par exemple la présence de complexants dans le milieu aqueux, ou encore la formation d'espèces sous forme colloïdale susceptibles de remobiliser les éléments que l'on souhaitait voir retenus.

Une autre question qui peut être posée est : quelle aurait été l'influence de l'oxydation du cérium si le Ce(IV) s'était avéré très soluble ? En effet, si une telle oxydation se produit lors de l'altération pour les actinides mineurs trivalents ( $\text{Np}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ , et  $\text{Cm}^{3+}$ ) immobilisés dans le verre actif, cela peut tout aussi bien conduire à la formation d'un composé soluble et ainsi favoriser le passage en solution de ces éléments. C'est d'ailleurs ce qui a été montré par Guilbert dans sa thèse en ce qui concerne l'uranium dans  $\text{UO}_2$  [1]. Cet élément passe à la valence VI durant la lixiviation en conditions oxydantes dans une eau argileuse, ce qui a pour effet d'augmenter d'un facteur 30 les relâchements en solution. Cette étude et le présent travail confirment donc que les changements de degré d'oxydation intervenant au contact d'un milieu aqueux sont à prendre en considération dans les prédictions à long terme de la durabilité chimique du matériau de confinement, qu'il s'agisse d'un verre ou d'un minéral.

L'influence de l'irradiation sur la structure des verres revêt également une grande importance dans les prédictions qui peuvent être faites sur le long terme. En effet, les dégâts engendrés par les rayonnements peuvent conduire à une modification des propriétés macroscopiques du matériau, dont sa durabilité chimique. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à reproduire au mieux les conditions auxquelles le colis de déchets est soumis, au moyen d'irradiations externes aux électrons (dégâts électroniques) et aux ions lourds (déplacements d'atomes). Le premier type d'irradiation n'a pas donné lieu à de grands changements en terme de durabilité chimique même si certaines modifications structurales ont été mises en évidence après irradiation. Parmi celles-ci on peut noter la création de centres paramagnétiques liés au piégeage de trous sur des atomes de cérium dans le cas des verres CeYSiAlO (équivalent à une oxydation du cérium). Un défaut paramagnétique plus énigmatique a également été observé à  $g = 1,99$  pour les verres LaYSiAlO irradiés. Ce dernier n'a pas été attribué de manière catégorique même s'il pourrait être lié au piégeage d'un trou ou d'un électron sur un élément comme le lanthane à l'image de ce qui est observé pour les verres au cérium. L'autre principale conséquence de l'irradiation aux électrons est l'augmentation très nette du nombre d'atomes d'aluminium à la valence IV, corrélée à une baisse du nombre d'unités  $\text{Al}_v$ . D'un point de vue macroscopique, ces irradiations se sont traduites par une légère baisse de la dureté superficielle, pouvant indiquer la formation d'une petite quantité d'oxygène moléculaire près de la surface. On peut cependant conclure au vu de la faible amplitude des modifications observées que les verres LaYSiAlO et CeYSiAlO présentent une excellente tenue sous irradiation  $\beta$ . Cette bonne résistance est très probablement due à la faible mobilité des cations contenus dans le verre, lesquels migrent peu sous le faisceau de particules en raison des liaisons relativement fortes mises en jeu avec l'oxygène.

Les irradiations aux ions  $\text{Bi}^+$  ont concerné une épaisseur plus réduite de matière avec un dépôt d'énergie élevé dans les premiers nanomètres du verre. Cela s'est traduit par une baisse de la dureté superficielle (probable création de  $\text{O}_2$ ) et par un enrichissement des 20 premiers nanomètres en terres rares et en yttrium. Ce dernier élément a probablement ségrégué sous irradiation comme le suggère l'augmentation de la taille moyenne des dépôts  $\text{Y}(\text{OH})_3$  en surface du verre après lixiviation. Ces observations doivent cependant être tempérées, car certains effets pervers liés à l'utilisation d'un faisceau externe de particules chargées peuvent fausser les résultats. En effet, l'implantation de charges positives en subsurface a pu conduire à des effets électrostatiques et augmenter de manière importante la migration des ions  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  vers la surface. Reste que dans le cas d'un verre actif, les noyaux de recul engendrés par les désintégrations  $\alpha$ , sont émis de manière isotrope dans la matrice vitreuse. On ne peut donc pas certifier que la forte accumulation de terres rares et d'yttrium en surface du verre se

produira dans ce cas et donnera lieu à une ségrégation du second. En revanche, les expériences réalisées ici indiquent bel et bien une plus grande mobilité de l'yttrium dans la matrice vitreuse, et l'on peut en conclure que cet élément présente une tendance plus importante que les terres rares à former des clusters sous irradiation.

Parmi les autres effets indésirables constatés lors des irradiations aux ions  $Bt^+$ , on peut citer la forte oxydation de cet ion au contact de la solution lixivante. Cela a conduit, comme pour l'oxydation des ions  $Ce^{3+}$ , à une forte augmentation du pH durant la lixiviation des verres LaYSiAlO (consommation de  $H^+$ ). Cette hausse de pH n'est à priori pas censée se produire en conditions d'irradiation interne par des radioéléments répartis de manière homogène dans le verre.

Il n'est donc pas évident de faire la part des choses entre les phénomènes représentatifs d'une irradiation interne et les effets pervers liés à l'utilisation des faisceaux externes de particules fournissant par nature une irradiation anisotrope. Les résultats obtenus par cette méthode permettent néanmoins d'avoir une idée de la tenue générale des verres LaYSiAlO et CeYSiAlO à l'irradiation. Cela peut en outre constituer une bonne base de données pour des comparaisons avec d'autres matrices potentielles d'immobilisation d'actinides mineurs soumis au même type de traitement. On peut conclure ce travail en disant que la faible mobilité des éléments cationiques contenus dans les verres LaYSiAlO et CeYSiAlO ainsi que l'absence de modificateurs de type alcalins et/ou alcalino-terreux, les rend particulièrement résistants à l'irradiation. Le pH de la solution lixivante s'est révélé être le facteur le plus déterminant en ce qui concerne les mécanismes et la cinétique de dissolution. La bonne durabilité chimique à pH basique ainsi que les conséquences à priori réduites de l'irradiation sur cette famille de verres en fait une alternative intéressante en vue de l'immobilisation sélective d'actinides mineurs.

[1] S. Guilbert, M.J. Guittet, N. Barré, P. Trocellier, M. Gautier-Soyer and Z. Andriambololona, *Radiochim. Acta*, 90, 75-80 (2002)



# Perspectives





Parmi les perspectives pouvant s'inscrire dans la suite de ce travail, on peut citer les points suivants :

1- Expériences en irradiation interne par dopage du verre en radioéléments → Validation de certains résultats obtenus dans la présente étude.

4- Lixiviations à pH fixe → comparaison des tenues respectives des différentes compositions de verres.

2- Couplage entre irradiations externes et contraintes mécaniques → thèse en cours (R.Daucé, CEA Cadarache) : application = cible de transmutation.

3- Irradiations sous différentes conditions de température et recuits après irradiation → Etude des effets des traitements thermiques sur les dégâts d'irradiation.

5- Couplages entre irradiations externes  $\beta/\text{I.L.}$  → Etude de l'éventuelle "guérison" des défauts par l'une ou l'autre des particules utilisées.



# **Annexes**



# **Annexes au chapitre I**



## **Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (1)**

(1) Travaux préparatoires : loi n° 91-1381.

**NOR : INDX9100071L**

L'Assemblée nationale et le Sénat ont adopté,

Le Président de la République promulgue la loi dont la teneur suit :

**Art. 1er.** - La gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue doit être assurée dans le respect de la protection de la nature, de l'environnement et de la santé, en prenant en considération les droits des générations futures.

**Art. 2.** - Il est inséré, après l'article 3 de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relatives aux installations classées pour la protection de l'environnement, un article 3-1 ainsi rédigé :

**Art. 3-1.** - Le stockage souterrain en couches géologiques profondes de produits dangereux, de quelque nature qu'ils soient, est soumis à autorisation administrative. Cette autorisation ne peut être accordée ou prolongée que pour une durée limitée et peut en conséquence prévoir les conditions de réversibilité du stockage. Les produits doivent être retirés à l'expiration de l'autorisation.

Les conditions et garanties selon lesquelles certaines autorisations peuvent être accordées ou prolongées pour une durée illimitée, par dérogation aux dispositions de l'alinéa précédent, seront définies dans une loi ultérieure."

**Art. 3.** - Le stockage en France de déchets radioactifs importés, même si leur retraitement a été effectué sur le territoire national, est interdit au delà des délais techniques imposées par le retraitement.

**Art. 4.** - Le Gouvernement adresse chaque année au Parlement un rapport faisant état de l'avancement des recherches sur la gestion des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue et des travaux qui sont menés simultanément pour :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets;
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains;
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

Ce rapport fait également état des recherches et des réalisations effectuées à l'étranger.

A l'issue d'une période qui ne pourra excéder quinze ans à compter de la promulgation de la présente loi, le Gouvernement adressera au Parlement un rapport global d'évaluation de ces recherches accompagné d'un projet de loi autorisant, le cas échéant, la création d'un centre de stockage des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue et fixant le régime des servitudes et des sujétions afférentes à ce centre.

Le Parlement saisit de ces rapports l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

Ces rapports sont rendus publics.

Ils sont établis par une commission nationale d'évaluation, composée de :



- Six personnalités qualifiées, dont au moins deux experts internationaux, désignées, à parité, par l'Assemblée nationale et par le Sénat, sur proposition de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques;
- deux personnalités qualifiées désignées par le Gouvernement, sur proposition du Conseil supérieur de la sûreté et de l'information nucléaires;
- quatre experts scientifiques désignés par le Gouvernement, sur proposition de l'Académie des sciences.

**Art. 5.** - Les conditions dans lesquelles sont mis en place et exploités les laboratoires souterrains destinés à étudier les formations géologiques profondes où seraient susceptibles d'être stockés ou entreposés les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue sont déterminés par les articles 6 à 12 ci-dessous :

**Art. 6.** - Tout projet d'installation d'un laboratoire souterrain donne lieu, avant tout engagement des travaux de recherche préliminaires, à une concertation avec les élus et les populations des sites concernés, dans des conditions fixées par décret.

**Art. 7.** - Les travaux de recherche préalables à l'installation des laboratoires sont exécutés dans les conditions prévues par la loi du 29 décembre 1892 sur les dommages causés à la propriété privée par l'exécution de travaux publics.

**Art. 8.** - Sans préjudice de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, l'installation et l'exploitation d'un laboratoire souterrain sont subordonnées à une autorisation accordée par décret en Conseil d'Etat, après étude d'impact, avis des conseils municipaux, des conseils généraux et des conseils régionaux intéressés et après enquête publique organisée selon les modalités prévues par la loi n° 83-630 du 12 juillet 1983 relative à la démocratisation des enquêtes publiques et à la protection de l'environnement. Cette autorisation est assortie d'un cahier des charges.

Le demandeur d'une telle autorisation doit posséder les capacités techniques et financières nécessaires pour mener à bien de telles opérations.

**Art. 9.** - L'autorisation confère à son titulaire, à l'intérieur d'un périmètre défini par le décret constitutif, le droit exclusif de procéder à des travaux en surface et en sous-sol et celui de disposer de matériaux extraits à l'occasion de ces travaux.

Les propriétaires des terrains situés à l'intérieur de ce périmètre sont indemnisés soit par accord amiable avec le titulaire de l'autorisation, soit comme en matière d'expropriation.

Il peut être procédé, au profit du titulaire de l'autorisation, à l'expropriation pour cause d'utilité publique de tout ou partie de ces terrains.

**Art. 10.** - Le décret d'autorisation institue en outre, à l'extérieur du périmètre mentionné à l'article précédent, un périmètre de protection dans lequel l'autorité administrative peut interdire ou réglementer les travaux ou les activités qui seraient de nature à compromettre, sur le plan technique, l'installation ou le fonctionnement du laboratoire.

**Art. 11.** - Des sources radioactives peuvent être temporairement utilisées dans ces laboratoires souterrains en vue de l'expérimentation.

Dans ces laboratoires, l'entreposage ou le stockage des déchets radioactifs est interdit.

**Art. 12.** - Un groupement d'intérêt public peut être constitué, dans les conditions prévues par l'article 21 de la loi n° 82-610 du 15 juillet 1982 d'orientation et de programmation pour la recherche et le développement technologique de la France, en vue de mener des actions d'accompagnement et de gérer des équipements de nature à favoriser et à faciliter l'installation et l'exploitation de chaque laboratoire.

Outre l'Etat et le titulaire de l'autorisation prévue à l'article 8, la région et le département où est situé le puits principal d'accès au laboratoire, les communes dont une partie du territoire est à moins de dix kilomètres de ce puits, ainsi que tout organisme de coopération intercommunal dont l'objectif est de favoriser le développement économique de la zone concernée, peuvent adhérer de plein droit à ce groupement.

**Art. 13.** - Il est créé, sous le nom d'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, un établissement public industriel et commercial, placé sous la tutelle des ministres de l'industrie, de la recherche et de l'environnement.

Cette agence est chargée des opérations de gestion à long terme des déchets radioactifs, et notamment :

- en coopération notamment avec le Commissariat à l'énergie atomique, de participer à la définition et de contribuer aux programmes de recherche et de développement concernant la gestion à long terme des déchets radioactifs;
- d'assurer la gestion des centres de stockage à long terme soit directement, soit par l'intermédiaire de tiers agissant pour son compte;
- de concevoir, d'implanter et de réaliser les nouveaux centres de stockage compte tenu des perspectives à long terme de production et de gestion des déchets et d'effectuer toutes les études nécessaires à cette fin, notamment la réalisation et l'exploitation de laboratoires souterrains destinés à l'étude des formations géologiques profondes;
- de définir, en conformité avec les règles de sûreté, des spécifications de conditionnement et de stockage des déchets radioactifs;
- de répertorier l'état et la localisation de tous les déchets radioactifs se trouvant sur le territoire national.

**Art. 14.** - Il est créé, sur le site de chaque laboratoire souterrain, un comité national d'information et de suivi.

Ce comité comprend notamment des représentants de l'Etat, deux députés et deux sénateurs désignés par leur assemblée respective, des élus des collectivités territoriales consultées à l'occasion de l'enquête publique, des membres des associations de protection de l'environnement, des syndicats agricoles, des représentants des organisations professionnelles et des représentants des personnels liés au site ainsi que le titulaire de l'autorisation.

Ce comité est composé pour moitié au moins d'élus des collectivités territoriales consultées à l'occasion de l'enquête publique. Il est présidé par le préfet du département où est implanté le laboratoire.

Le comité se réunit au moins deux fois par an. Il est informé des objectifs du programme, de la nature des travaux et des résultats obtenus. Il peut saisir la commission nationale d'évaluation visée à l'article 4.

Le comité est consulté sur toutes questions relatives au fonctionnement du laboratoire ayant des incidences sur l'environnement et le voisinage. Il peut faire procéder à des auditions ou des contre-expertises par des laboratoires agréés.

Les frais d'établissement et le fonctionnement du comité local d'information et de suivi sont pris en charge par le groupement prévu à l'article 12.

**Art. 15.** - Un décret en Conseil d'Etat fixe en tant que de besoin les modalités d'application de la présente loi.

---

**La présente loi sera exécutée comme loi de l'Etat.**

**Fait à Paris, le 30 décembre 1991.**



**Annexe I-2 :** Inventaire succinct des matrices potentielles d'immobilisation de radioéléments à vie longue.

Parmi les matrices de confinement se trouve les matrices globales vouées à l'immobilisation des déchets ultimes sans séparation poussée et les matrices spécifiques destinées stockage sélectif de radioéléments à vie longue. Le tableau A-I-3-1 résume l'ensemble des matrices étudiées dans les différents pays nucléarisés dans le cadre des deux précédentes hypothèses.

<b>Matrices globales</b>	<b>Matrices spécifiques</b>
Combustible usé (stockage direct)	Verres d'oxydes sans modificateurs LnSiAlO (avec Ln = terre rare et/ou Y)
Verre borosilicate alcalin (type R7T7)	Céramiques cristallines (titanates, silicates, phosphates)
Verres de phosphate ( $P_2O_5 + Fe_2O_3 + PbO$ )	Vitrocéramiques
Céramiques : Polyphasée : Synroc (= perovskite + hollandite + zirconolite) Monophasée : $NaZr_2(PO_4)$ et rutilite $TiO_2$	Vitrocristallins
Vitrocéramiques Système : $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O-TiO_2$	Verres de chalcogénures (par exemple)

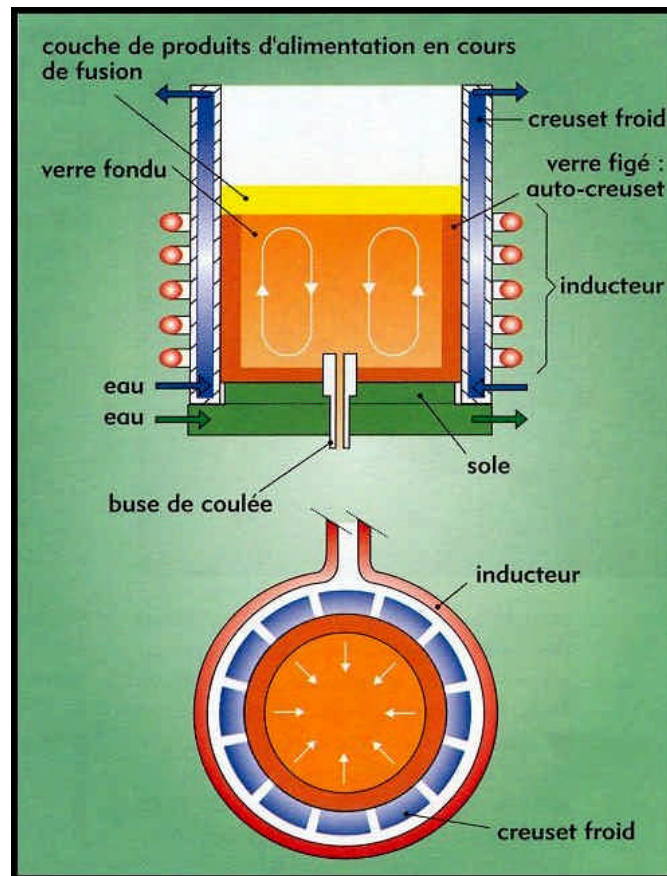
**Tableau A-I-2-1 :** Matrices globales et spécifiques étudiées pour l'immobilisation des déchets nucléaires

Il est difficile de déterminer laquelle de ces matrices possède les meilleures propriétés car plusieurs facteurs interviennent pour l'application au stockage. Ainsi, un matériau ayant une très bonne durabilité chimique peut présenter une faible tenue à l'irradiation ou une grande sensibilité thermique, ou encore une trop faible intégrité mécanique. Chacun de ces facteurs revêt pourtant un caractère essentiel pour le confinement et il s'agit donc de trouver le meilleur compromis possible. C'est pourquoi des études sont menées depuis plusieurs années, dans de nombreux laboratoires de France et des autres pays nucléarisés, parfois encadrés par des groupes nationaux de recherche comme le GDR NOMADE en France, chargé de coordonner les travaux portant sur les NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DÉCHETS. L'année 2006 a été fixée par la loi comme première échéance politique devant donner lieu à une première sélection parmi ces matrices et privilégier les études sur certains matériaux jugés meilleurs. En attendant, les scientifiques français travaillent à accumuler les informations et les expériences pouvant permettre aux décideurs de trancher sur le conseil de spécialistes.



### **Annexe I-3 : Four à induction directe (système d'autocreuset)**

Ce système de chauffage par induction directe permet d'atteindre des températures très élevées et ainsi de fondre des composés très réfractaires, sous atmosphère contrôlée et sans problèmes de corrosion du creuset. La photo et le schéma de principe de ce procédé sont représentés dans la figure A-I-2-1.



*Figure A-I-3-1 : Système d'autocreuset ; four à induction directe (figure extraite de [1])*

Un champ électromagnétique alternatif est créé par induction et induit des courants dans le matériau contenu dans le creuset, avec une dissipation de l'énergie par effet joule qui engendre une élévation de la température. Seul le matériau est chauffé et pas la structure métallique qui est constamment refroidie par une circulation externe d'eau. Ainsi, le matériau se durcit au contact de la paroi froide et il se développe une mince couche de matière figée (entre 5 et 10 mm) qui sépare le liquide en fusion du métal froid. Cet "autocreuset" garantit l'absence de corrosion du métal et l'absence de pollution du liquide en fusion par ce dernier, et ce, même pour des températures élevées ou des matériaux agressifs. Une couche froide se forme également au-dessus du bain fondu, réduisant ainsi les problèmes liés à la volatilité du mélange. Un suscepteur en métal est utilisé pour transmettre la chaleur au mélange et permettre la montée en température en début de chauffage (boucle de titane par exemple [1]). Des essais concluants ont été réalisés sur ce système à Marcoule pour des quantités de verre allant de 1 à 50 Kg.

[1] G. Leturcq, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (1998)



## Annexe I-4 : Principe de la RMN du solide haute résolution

### A-I-4-1 Principe de base de la RMN :

Deux approches sont possibles pour appréhender les principes de base de la RMN, l'approche classique et l'approche quantique. La première permet la compréhension d'une expérience de RMN simple et repose sur les principes de la mécanique classique. Cependant il devient rapidement difficile d'expliquer certaines expériences comme le MQ-MAS, sans faire appel à la mécanique quantique.

### Cas du spin 1/2 seul dans un champ $B_0$

#### ⊗ L'approche classique :

Soit un moment cinétique  $j$  avec un moment magnétique  $m = \gamma j$  colinéaire à  $j$  ( $\gamma$  rapport gyromagnétique du système). L'ensemble est plongé dans un champ magnétique statique  $B_0$ . Ce dernier exerce un couple  $m \times B_0$  et l'évolution de  $j$  est décrite par :

$$\frac{dj}{dt} = m \times B_0$$

ou :

$$\frac{dm(t)}{dt} = \gamma m(t) \times B_0$$

Ce qui revient à :

$$\frac{dm^2(t)}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[m(t) \cdot B_0]}{dt} = 0$$

$m(t)$  évolue donc avec un module et un angle avec  $B_0$  constants. C'est la précession de Larmor.

Si l'on ajoute un champ  $B_1(t)$  tournant à  $\omega$  perpendiculairement à  $B_0$ , on obtient l'équation suivante décrivant l'évolution de  $m(t)$  :

$$dm(t)/dt = m(t) \times [B_0 + B_1(t)]$$

On pose :

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad \text{et} \quad \omega_1 = -\gamma B_1$$

Dans le référentiel tournant à la fréquence  $\omega$ , l'équation décrivant  $m(t)$  devient :

$$(dm/dt)_{\text{rel}} = m(t) \times [\Delta\omega e_Z - \omega_1 e_X]$$

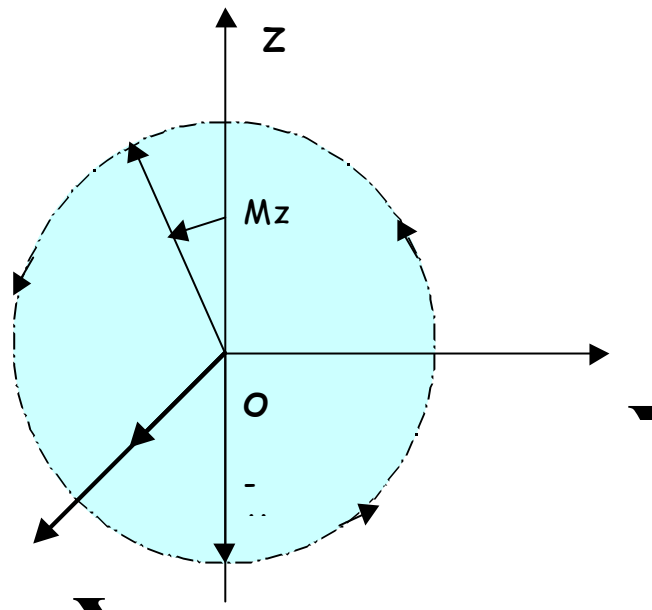
où  $e_X$  et  $e_Y$  sont les axes du référentiel tournant autour de  $e_Z$  et  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$

Le mouvement de  $m(t)$  revient alors à une rotation autour du champ efficace noté  $B_{\text{eff}}$ , dans le référentiel tournant OXYZ :

$$B_{\text{eff}} = 1/\gamma [\Delta\omega e_Z - \omega_1 e_X]$$



On voit donc que si la condition de résonance est respectée  $\omega = \omega_0$  ( $\Delta\omega = 0$ ), le moment magnétique peut être incliné d'un angle dépendant du temps de l'excitation.



L'Hamiltonien du système dans un champ  $B_0$  statique et un champ  $B_1$  tournant est :

$$H(t) = -M \cdot B(t) = -\gamma S \cdot [B_0 + B_1(t)]$$

Considérons un spin dans l'état  $|+\rangle$  à  $t = 0$ , la probabilité de trouver ce spin à l'instant  $t$  dans l'état  $|-\rangle$  est décrite par la formule de Rabi :

$$P(t) = \left| \langle - | \Psi(t) \rangle \right|^2 = \frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2)} \sin^2 \left[ \sqrt{\omega_1^2 + (\Delta\omega)^2} t / 2 \right]$$

On voit donc que cette probabilité varie de manière sinusoïdale avec le temps à partir de  $t = 0$ . L'amplitude de ces oscillations est maximale, et égale à 1 (aux temps  $t = (2n+1)\pi/\omega_1$ ), pour  $\Delta\omega = 0$ . Un champ même très faible, tournant à la fréquence de résonance du système est donc capable de retourner un spin.

Le lien entre le traitement classique et le traitement quantique est fait lorsque l'on considère l'évolution de la valeur moyenne du moment magnétique quantique  $M(t)$  qui obéit aux équations classiques.

### Cas d'un ensemble de spin $1/2$ un champ $B_0$

Lorsque l'on considère non plus un seul spin mais un ensemble de spins, c'est l'évolution du moment magnétique global du système qui intervient. Cette aimantation totale est décrite par les équations d'évolution de Bloch. Ces équations consistent à sommer les différentes contributions qui interviennent dans le moment magnétique global : le terme source (excitation), le terme d'amortissement (relaxation du système) et l'évolution du moment dans le champ  $B_0 + B_1(t)$  (précession de Larmor). On obtient ainsi après résolution des

équations de Bloch les trois composantes du moment magnétique global dans le référentiel tournant :  $M_X$ ,  $M_Y$ , et  $M_Z$ .  $M_Y$  et  $M_Z$  sont des signaux d'absorption pure alors que  $M_X$  est un signal de dispersion. Dans notre cas, la détection du signal RMN est effectuée en quadrature, c'est à dire que l'on a accès à  $M_X$  et à  $M_Y$ .  $M_X$  donne la partie absorptive et  $M_Y$  la phase du signal (partie dispersive), on peut ainsi reconstituer la précession libre du système.

Il est à noter que lorsque l'on se trouve à la résonance d'un système, c'est à dire que la pulsation de l'onde excitatrice correspond à l'énergie séparant deux niveaux de spins, alors la largeur de cette résonance dépend du temps de l'excitation. On a la relation :

$$\Delta\omega \approx 4\pi/t$$

avec : " $\Delta\omega$ " est la largeur à mi hauteur de la résonance  
et " $t$ " le temps de l'excitation.

Cette relation est analogue au principe d'incertitude d'Heisenberg.  $\Delta\omega$  est donc d'autant plus faible que le temps de pulse est long. On effectuera donc des pulses très courts pour exciter une large distribution de fréquences et au contraire des pulses plus longs pour exciter sélectivement certaines fréquences.

#### **A-I-4-2 Les interactions nucléaires :**

En mécanique quantique, un système est décrit par une fonction d'onde  $\psi(t)$  qui est solution de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle$$

H est l'hamiltonien du système, il est constitué d'une somme de termes représentant chacune des interactions subies par le système. En particulier lorsque le système est soumis à l'interaction avec une onde électromagnétique, plusieurs termes de couplage interviennent. Les niveaux d'énergie de spins correspondant à l'hamiltonien non perturbé  $H_0$  s'en trouvent modifiés. En particulier la levée de dégénérescence des niveaux de même énergie rend possible les phénomènes de résonance magnétique à la base de la RMN. On note :

$$H = H_0 + W(t)$$

$W(t)$  étant une perturbation dépendant du temps.

⊗ Interaction Zeeman : (quelques  $10^{\text{aines}}$  à quelques  $100^{\text{aines}}$  de MHz)

L'interaction d'un moment magnétique  $\mu$  avec un champ magnétique  $B_0$  est décrite par le terme noté  $H_0$  :

$$H_0 = -\frac{1}{\hbar} \cdot \mu \cdot B_0$$

C'est ce terme qui est responsable de la levée de dégénérescence des niveaux de spins nucléaires en  $(2I+1)$  niveaux distincts et équidistants. Ces niveaux sont séparés de  $\hbar\nu_0$  où  $\nu_0$  est la fréquence de Larmor définie par  $\hbar\nu_0 = \gamma \cdot B_0$ . C'est entre ces niveaux que l'on induit des transitions à l'aide d'un champ radiofréquence  $B_1(t)$ . Le signal RMN représente le retour à

l'équilibre du système après l'excitation magnétique. L'interaction Zeeman est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de MHz, mais le champ perçu par le noyau sera différent selon son environnement. Ainsi, les noyaux et électrons voisins vont perturber les conditions de résonance.

@ Interaction noyau-électrons : déplacement chimique (0-quelques dizaines de kHz)

Ce terme d'écrantage électronique (Chemical shielding interaction) contribue à masquer une partie du champ magnétique vis à vis du noyau. Le champ effectif B perçu par le noyau est :

$$B = B_0 \cdot (1 - \delta)$$

L'hamiltonien correspondant  $H_{CS}$  est de la forme :

$$H_{CS} = \tilde{a} / h \cdot I \cdot \delta \cdot B_0$$

Cette interaction est constituée d'une partie isotrope et d'une partie anisotrope. On exprime le déplacement chimique en partie par million de la fréquence de résonance d'un produit de référence :

$$d(ppm) = \frac{\mathbf{n} - \mathbf{n}_{ref}}{\mathbf{n}_{ref}} \cdot 10^6$$

L'utilisation d'une référence permet de comparer des spectres obtenus avec un champ  $B_0$  d'intensité différente.

L'anisotropie de déplacement chimique est liée aux différentes orientations des cristallites lorsqu'on travaille sur un échantillon sous forme de poudre. Dans le cas des verres vient s'ajouter l'anisotropie due à la nature désordonnée du matériau. La rotation de l'échantillon sur lui même à un angle donné (angle magique) permet de moyenniser une partie des anisotropies dans le cas des cristallites (Rotation à l'angle magique : MAS en anglais), on obtient alors une raie fine centrée sur le déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$ . Dans le cas des noyaux de spin  $\geq 1$  ( $^{27}Al$  par exemple), à ces anisotropies vient s'ajouter l'anisotropie due au couplage quadrupolaire.

Interaction électriques : l'interaction quadrupolaire : (quelques MHz)

Cette interaction provient du couplage entre le moment quadrupolaire Q du noyau avec le gradient de champ électrique créée par son environnement. Elle est notée  $H_Q$  :

$$H_Q = \frac{1}{h \sum_{jk} V_{jk} Q_{jk}}$$

Cette interaction n'existe que pour les noyaux de spin supérieur ou égal à 1. On introduit généralement la constante de couplage quadrupolaire  $C_Q$  et la fréquence quadrupolaire qui sont deux grandeurs caractéristiques du noyau considéré :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$$

$$\omega_Q = \frac{C_Q}{2I(2I - 1)}$$

On définit également le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  compris entre 0 et 1, qui mesure la déviation du champ électrique par rapport à une symétrie cylindrique.

Dans le cas des forts couplages quadripolaires, on doit tenir compte du second ordre des interactions afin de rendre compte des spectres observés. Ces couplages se traduisent par un déplacement (sauf pour la transition  $-1/2 \rightarrow +1/2$ ) et un élargissement des raies de résonance. Ce couplage important pour certains noyaux peut rendre impossible l'interprétation du spectre. Plusieurs techniques ont cependant été développées pour réduire ces interactions et obtenir des spectres haute résolution (DOR, DAS et MQMAS, voir ci-après).

L'interaction dipolaire : (0 à quelques dizaines de kHz)

C'est l'interaction entre deux moments magnétiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  joints par le vecteur  $r$ . Dans le cas de spins  $I_1$  et  $I_2$ ,  $H_D$  se note :

$$H_D = \frac{\mathbf{g}_1 \mathbf{g}_2 \hbar}{r^3} (I_1 I_2 - \frac{3}{r^2} (I_1 r)(I_2 r))$$

Son effet sur un spectre est d'élargir les raies. Cette interaction est moyennée par la rotation à l'angle magique (MAS voir ci-après).

Interaction spin-spin :

Elle correspond au couplage indirect entre deux noyaux par le biais des électrons de liaisons (couplage scalaire). Cette interaction est très faible par rapport aux autres et peut dans les cas qui nous intéressent être négligée.

Effets des couplages sur les niveaux de spin :

Chacune de ces interactions vient modifier les niveaux d'énergie Zeeman des spins et lève la dégénérescence des transitions ainsi que les fréquences nécessaires pour exciter les résonances. En présence d'un champ  $B_0$  fort, elles sont traitées comme des perturbations de l'effet Zeeman et ont l'effet représenté sur la figure A-I-4-1, sur les niveaux d'énergie.

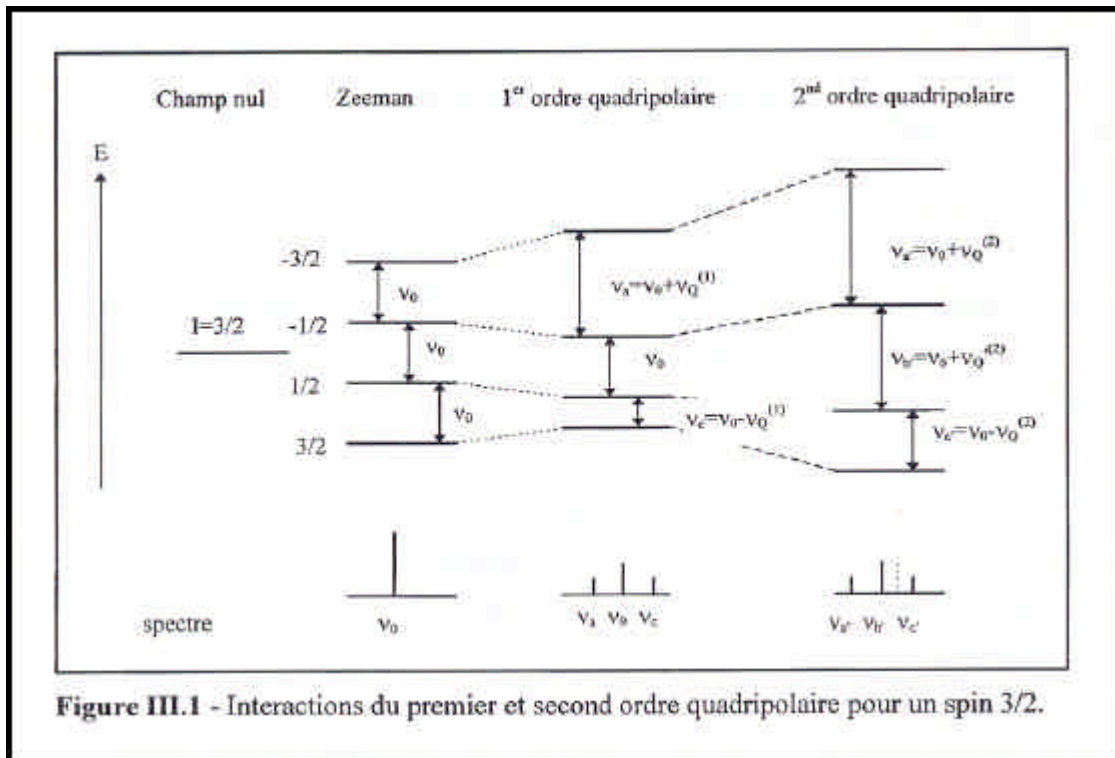


Figure III.1 - Interactions du premier et second ordre quadripolaire pour un spin 3/2.

Figure A-I-4-1 : Interaction Zeeman et quadripolaire du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>nd</sup> ordre pour un spin 3/2 (figure extraite de [1])

Dans le cas des spins  $\geq 1$ , l'hamiltonien globale en présence d'un champ  $B_0$  selon l'axe z es noté :

$$H = HCS + HQ(1) + HQ(2)$$

L'ensemble de ces interactions, comporte une partie indépendante du temps (statique) et une partie dépendante du temps (fluctuante). La partie fluctuante étant nulle en moyenne, toutes ces perturbations peuvent être considérées comme stationnaires. Les interactions statiques sont anisotropes et dépendent de l'orientation de cristallites du matériau par rapport à  $B_0$ . Toutes les orientations étant présentes dans un échantillon sous forme de poudre, la déformation des raies, dite inhomogène, engendrée sera caractéristique de l'environnement du noyau considéré. La partie fluctuante bien que nulle en moyenne est responsable des phénomènes de relaxation (dipolaire ou quadripolaire). Elle engendre un élargissement homogène des raies dans les solides de part son caractère isotrope (figure sur élargissement homogène et inhomogène, cf Trumeau). Dans un liquide cette contribution résulte en une raie fine du fait du mouvement brownien, mais dans les matériaux rigides, cette largeur est plus importante car les fluctuations sont moins rapides (à vérifier).

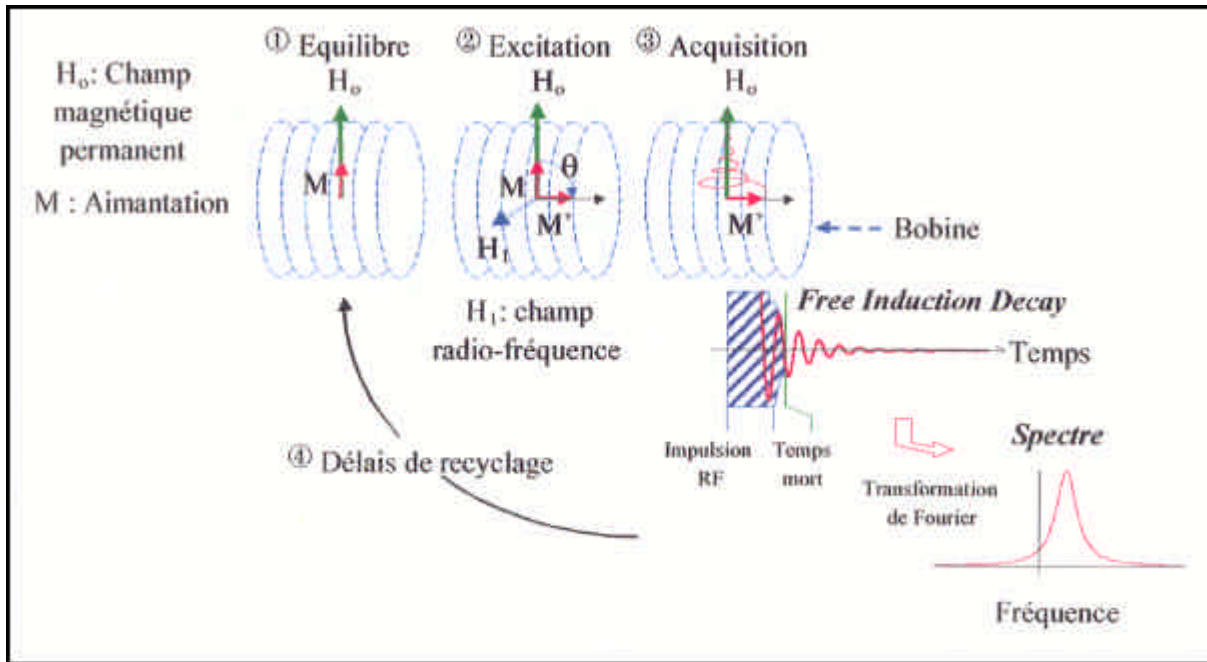
#### A-I-4-3 Déroulement d'une expérience RMN-MAS :

Dans le cas d'une expérience RMN réelle, il faut considérer l'ensemble de spins présents dans la matière. Leur résultante en présence d'un champ  $B_0$  selon Oz est une aimantation parallèle à  $B_0$ , car à l'équilibre thermique, l'occupation des niveaux de spin respecte la loi statistique de Boltzmann (plus de spins  $-1/2$  que  $+1/2$ ). Il se crée  $2I+1$  sous niveaux d'énergie (particules de spin I) séparés de  $E = \gamma B_0$ . Dans le cas d'un spin  $1/2$ , lorsque suite à une excitation par un champ radiofréquence, l'aimantation globale est écartée de sa

position initiale d'un angle  $\pi/2$ , La composante selon Z de cette aimantation ( $M_z$ ) est nulle, ce qui signifie que la population des deux niveaux est égale ( $-1/2, +1/2$ ). La relaxation du système donne ensuite lieu à une précession libre du système et c'est ce retour à l'équilibre thermique qui constitue le signal RMN.

@ Les impulsions :

La figure A-I-4-2 représente les différentes étapes d'une expérience RMN utilisant des impulsions électromagnétiques :



**Figure A-I-4-2 :** Les différentes étapes d'une expérience RMN (figure extraite de [1])

L'impulsion, à la fréquence de résonance du noyau considéré, bascule l'aimantation, puis le signal de précession libre est enregistré en quadrature ( $M_x$  et  $M_y$ ). L'impulsion est suivie d'un temps mort lié à l'électronique et qui peut tronquer une partie du signal de précession libre. Le temps de recyclage est le temps d'attente avant l'acquisition d'un autre signal. Il doit normalement correspondre à 5 fois le temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ). La sommation de plusieurs acquisitions successives permet de réduire le rapport signal sur bruit et l'on obtient finalement le spectre final.

Dans le cas d'un spin  $1/2$ , aucun couplage quadropolaire n'intervient, on ajuste le temps d'impulsion et ou la puissance du champ radiofréquence, afin d'avoir une inclinaison de l'aimantation de  $\pi/2$  (impulsion  $\pi/2$ ) qui correspond à une intensité maximale du signal. Cet ajustement peut se faire, soit en augmentant progressivement le temps d'impulsion pour une puissance de pulse donnée, soit en fixant le temps d'impulsion et en faisant varier la puissance de l'impulsion. De même, une impulsion  $\pi$ , donne un angle  $\pi$  à l'aimantation globale.

Dans la pratique la mesure de  $t_{\pi/2}$  se fait par des expériences de saturation/recouvrement. C'est à dire que l'on envoie une série de pulses afin de saturer l'échantillon, puis on mesure l'aimantation  $M_z$  à l'aide d'une impulsion dont on fait varier progressivement la durée. On mesure l'intensité du signal ainsi détecté pour chaque durée du 2<sup>nd</sup> pulse et quand le signal s'annule, le temps de la 2<sup>nd</sup> impulsion correspond à  $t_{\pi/2}$ .

### Ⓢ La mesure du temps de relaxation :

La relaxation longitudinale ou relaxation spin-réseau, notée  $T_1$ , mesure le temps de retour à l'équilibre de Boltzmann des spins, c'est le temps de retour à l'aimantation  $M_0$  initial après excitation. :

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$

La mesure de  $T_1$  se fait en envoyant une impulsion  $\pi$  (inversion de l'aimantation) sur l'échantillon, puis en augmentant progressivement le temps laissé à l'échantillon pour relaxer, on envoie ensuite une seconde impulsion de  $\pi/2$  afin de mesurer  $M_z$ . On trace ensuite la courbe  $\ln(M_z/M_0)$  en fonction de  $t$  dont la pente est  $1/T_1$ .

Le temps de relaxation transversal ou relaxation spin-spin est la perte de cohérence due à l'échange d'énergie entre différents spins. Expérimentalement, on observe le temps caractéristique  $T_2^* < T_2$  car les différents spins ne précessent pas tous à la même vitesse du fait des différents couplages, d'où une disparition accélérée de l'aimantation transverse suivant la loi :

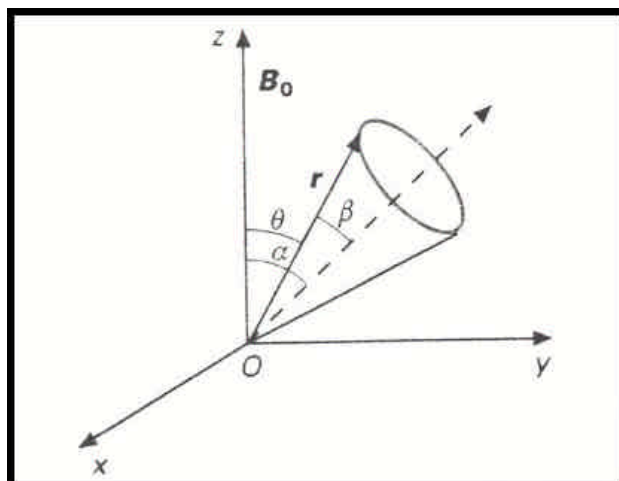
$$M_y = M_0 e^{-t/T_2^*}$$

Ce temps  $T_2^*$  est relié à la décroissance exponentielle de l'enveloppe de la FID dont la transformée de Fourier donne une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\nu_{1/2}$ . On a la relation :

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*}$$

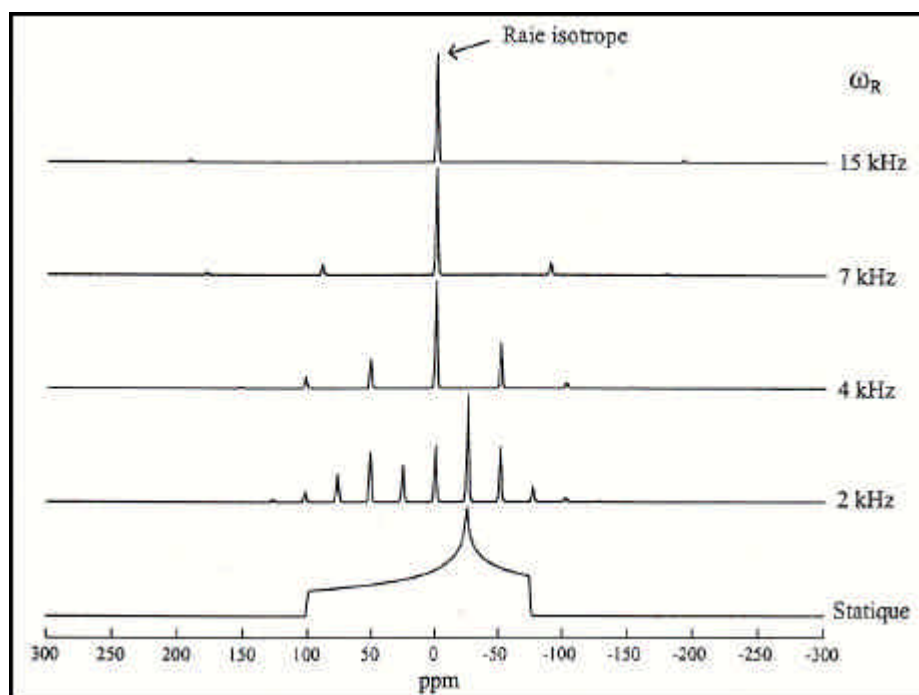
### Ⓢ La rotation à l'angle magique : MAS

Les interactions de déplacement chimiques, dipolaires et quadripolaires comportent des parties anisotropes (voir ci-dessus), ce qui se traduit par un élargissement des raies sur le spectre RMN lorsque l'on travaille sur poudre. L'origine de ce phénomène vient de la distribution des angles formés entre les cristallites et le champ magnétique  $B_0$ . Dans le cas des verres, à cette anisotropie inhérente à l'étude des poudres, vient s'ajouter un désordre structural important, ce dernier n'est pas moyennable puisqu'il dépend de la nature même du matériau. En revanche la technique de la rotation à l'angle magique permet de moyenniser les contributions anisotropes du premier ordre. Pour les transitions centrales, seules les interactions du 1<sup>er</sup> ordre de déplacement chimique et dipolaires interviennent, puisque la contribution quadripolaire du 1<sup>er</sup> ordre est non nulle uniquement pour les transitions  $m = \pm n$ , telles que  $|m| = |n|$ . On reproduit par cette rotation de l'échantillon autour d'un axe formant un angle donné ( $54^\circ 44'$ ) avec Oz, un mouvement dont l'effet est similaire au mouvement brownien dans les liquides (figure A-I-4-3).



**Figure A-I-4-3 : Rotation à l'angle magique**

En réalité, les anisotropies seraient parfaitement moyennées si la rotation s'effectuait à vitesse infinie, or expérimentalement la vitesse de rotation est toujours finie (quelques kHz). Cette contrainte se traduit par l'apparition de bandes de rotation lorsque la vitesse de rotation est inférieure à l'amplitude de l'interaction donnant la largeur du spectre statique (figure A-I-4-4).

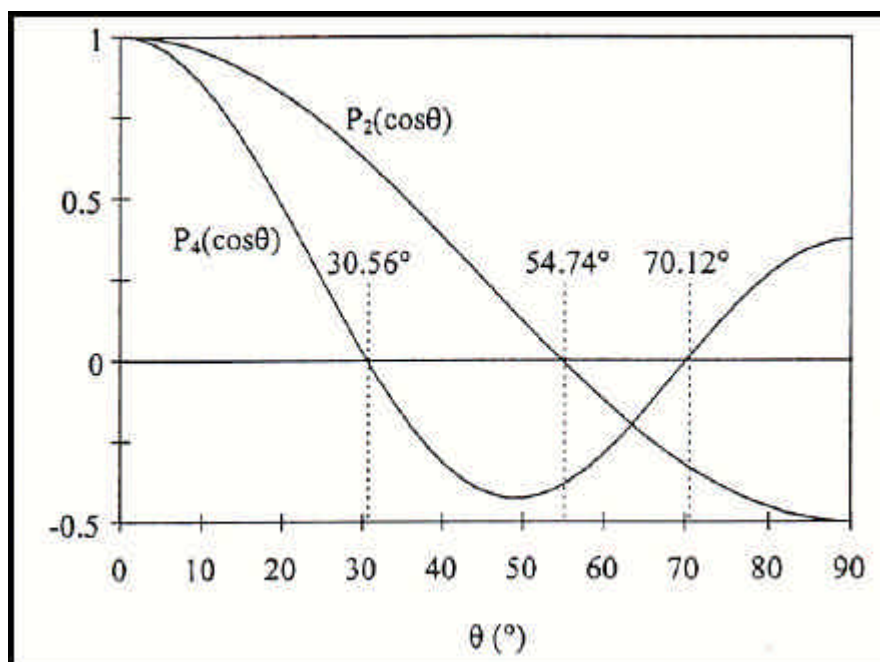


**Figure A-I-4-4 : Bandes de rotation pour spectre MAS sur  $I = \frac{1}{2}$  (figure extraite de [2])**

Ces bandes de rotation soulignent l'enveloppe du spectre statique et elles possèdent une forme du second ordre dans le cas de couplages quadrupolaires importants. Cette rotation autour de l'angle magique ne permet cependant pas de moyennner les contributions du second ordre quadrupolaires. En effet, toujours dans le cas d'une transition



centrale ( $m = n$ ,  $m = n$ ), l'expression de l'interaction quadrupolaire du second ordre fait intervenir les polynômes de Legendre de degré 2 et 4 dont les variations avec l'angle de rotation sont représentée sur la figure A-I-4-5.



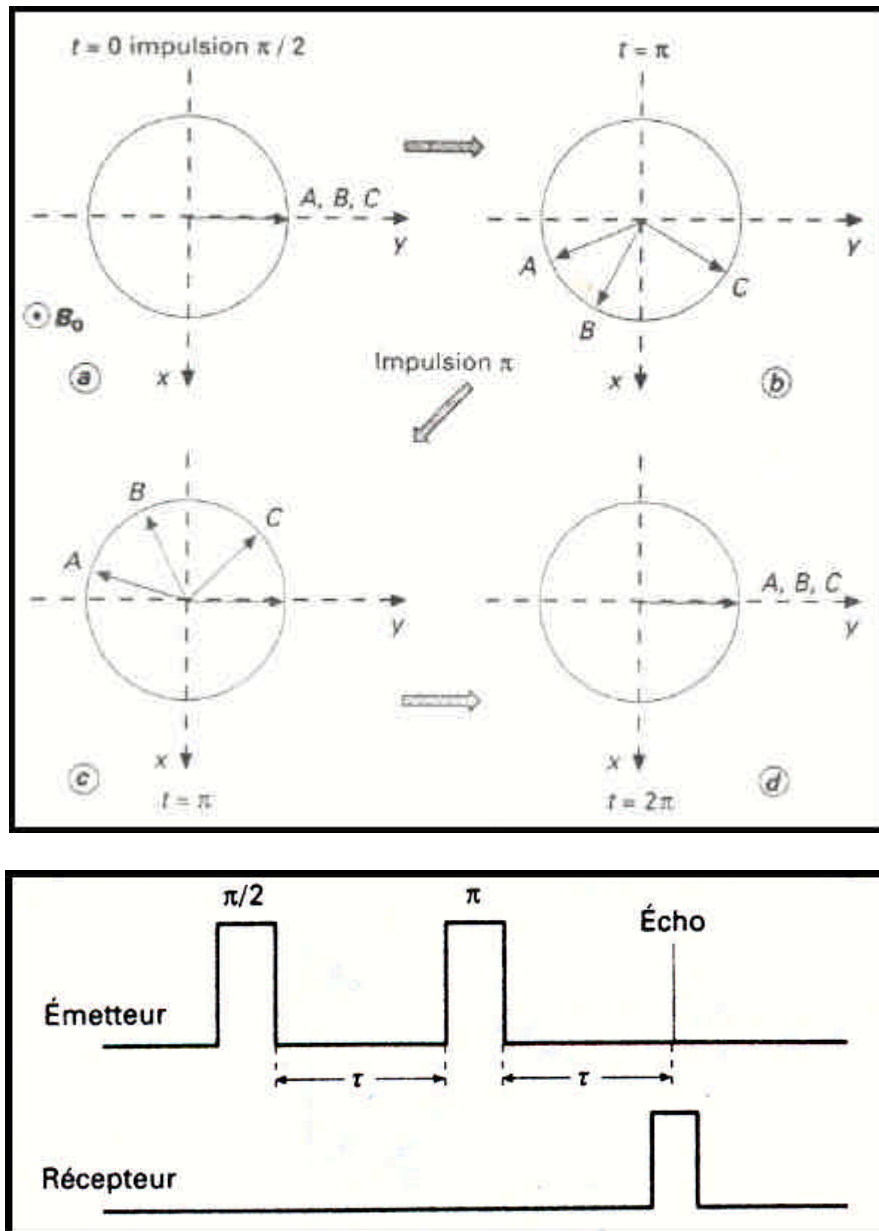
*Figure A-I-4-5: Polynômes de Legendre (figure extraite de [2])*

On constate que ces polynômes n'ont pas de racine commune, l'interaction du 2<sup>nd</sup> ordre pourra donc être moyennée mais pas la composante de degré 4 du polynôme. Pour annuler cette contribution plusieurs techniques existent : DAS, DOR et MQMAS. Le DAS (Dynamique Angle Spinning) et le DOR (Double Rotation) consistent à imposer un second angle de rotation qui permet d'annuler les deux termes  $P_2$  et  $P_4$  du polynôme de Legendre. Le MQMAS (MultiQuanta Magic Angle Spinning) lui, agit sur les facteurs des termes  $P_2$  et  $P_4$  et permet de les annuler en excitant des transitions multiquanta. Les cohérences sont alors p-quantas avec  $p > 1$ .

@L'écho de Hahn :

Approche classique :

L'excitation engendre un temps mort qui fait perdre une partie du signal de précession libre du système. Pour y remédier on utilise l'écho de refocalisation qui consiste en deux impulsions, l'une de  $\pi/2$  qui bascule l'aimantation dans le plan XY (impulsion  $90^\circ$ ), l'autre de  $\pi$  qui, après un temps  $\tau$ , refocalise l'aimantation en permettant d'obtenir un signal en absorption pure, c'est à dire sans avoir à régler la phase (figure A-I-4-6).



**Figure A-1-4-6 :** *Echo de Han représentation vectorielle de l'aimantation et séquence de pulse (figures extraites de [3])*

Approche quantique :

En langage quantique, on effectue, une correction de phase du premier ordre  $e^{+i\omega\tau}$ . Il s'agit d'une sélection des chemins de cohérence +1Q et -1Q par un cyclage de phase simple.

**A-I-4-4 RMN MQMAS :**

La technique de RMN-MQMAS (multi-quanta magic angle spinning) permet d'annuler les contributions anisotropes responsables de l'élargissement des raies. On a la relation suivante sur les fréquences de transitions m-quanta :

$$\omega(m/2, -m/2) = A0(m) G0 + A2(m) G2(\dot{U}) + A4(m)G4(\dot{U})$$

Avec : " $\hat{U}$ " l'angle du cristallite  
 et " $\omega(m/2, -m/2)$ " la fréquence de la transition m-quantas

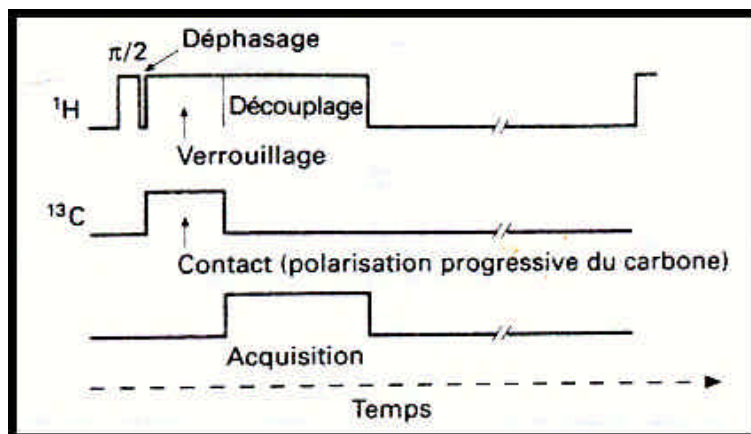
Au lieu d'annuler  $G_2$  et  $G_4$  par deux rotations (comme en RMN-DAS ou DOR), on moyenne  $A_2(m)$  et  $A_4(m)$  en faisant varier  $m$  au cours de l'expérience. La RMN MQMAS résulte en l'obtention d'un spectre en deux dimensions, l'une représentant le signal isotrope, l'autre le spectre MAS classique. Cela présente l'avantage de séparer des sites distincts car ils ont une signature différente dans la dimension isotrope. Il faut noter que cette technique n'est pas quantitative mais qu'elle permet un gain considérable en résolution des spectres RMN.

**A-I-4-5 Transferts de polarisation (CPMAS : Cross polarization magic angle spinning) :**

Les transferts de polarisation sont généralement utilisés pour remédier à la contrainte imposée par les temps de relaxation longitudinaux  $T_1$  élevés ainsi qu'au problème de la faible sensibilité de certains noyaux (comme Si par exemple). On se sert alors de la relaxation très rapide du proton que l'on excite très fortement (forte polarisation,  $M_0$  élevée). On dispose ainsi d'un réservoir de spins polarisés abondants au contact d'un réservoir de spins rares (noyaux de Si en l'occurrence) faiblement polarisés ( $M_0$  faible). On favorise ensuite un échange entre ces deux réservoirs d'où une augmentation de la polarisation des noyaux de silicium. Cet échange ne peut se faire que dans des conditions bien dites de Hartmann-Hahn :

$$gB_{29Si} = gB_{1H}$$

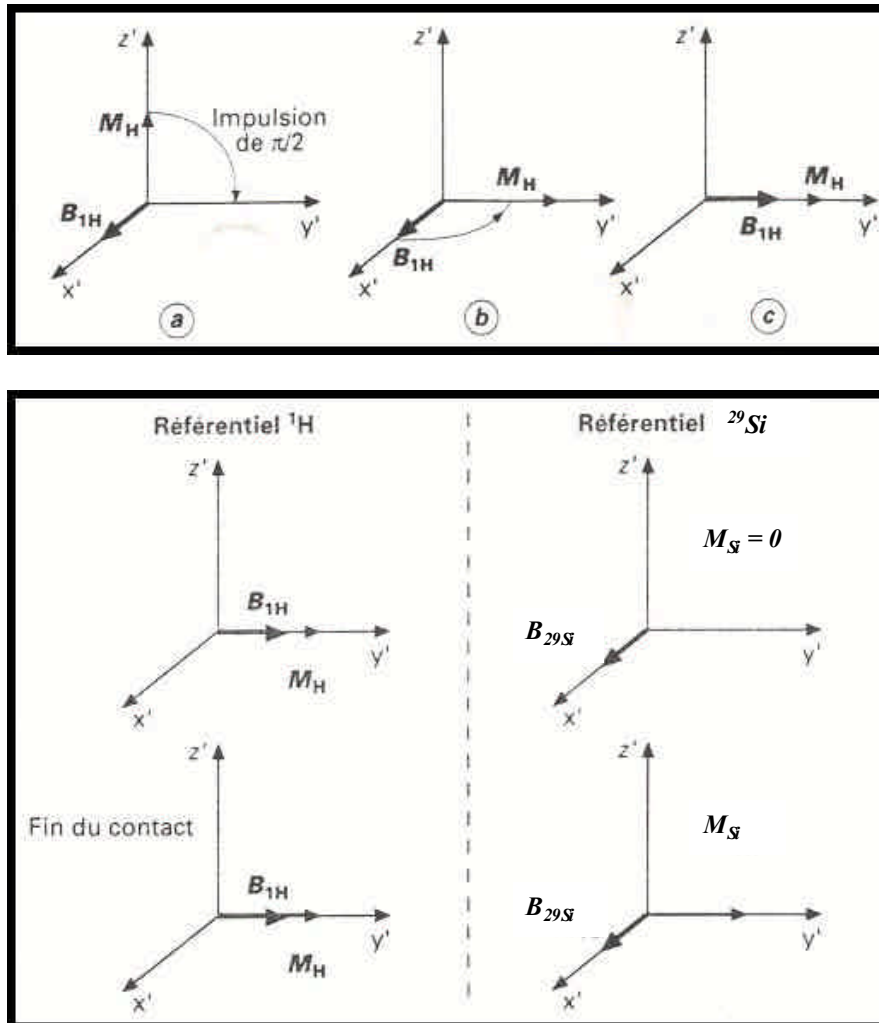
Avec  $B_{29Si}$  et  $B_{1H}$  les champs de radiofréquence pour le silicium et le proton. Cela signifie que dans leur référentiel tournant respectifs, le proton et le silicium ont la même fréquence de précession. La séquence de pulses est la suivante (figure A-I-4-7) :



**Figure A-I-4-7 : Séquence de pulses pour une expérience CPMAS (figure extraite de [3])**

Une impulsion de  $\pi/2$  est appliquée aux protons qui s'alignent alors avec l'axe  $Oy'$  (figure A-I-4-8), le champ  $B_{1H}$  est alors déphasé de  $\pi/2$  afin de verrouiller l'aimantation  $M_H$  dans cette position. Puis on applique le champ  $B_{1C}$  afin que  $M_C$  s'aligne également avec  $Oy'$ . Lorsque les conditions de Hartmann-Hahn sont réalisées, le transfert de polarisation s'effectue

durant tout le temps où le proton est verrouillé (temps de contact). La figure A-I-4-7 représente le comportement des deux aimantations pendant le contact.



**Figure A-I-4-8 :** Comportement des deux aimantations pendant le contact (figures extraites de [3])

Cette technique a pour effet d'accentuer la contribution à l'aimantation globale des noyaux se trouvant à proximité des protons dans la matière. Dans le cas qui nous intéressent à savoir le transfert de polarisation entre les protons et les noyaux de silicium, seul les groupements silanol (Si-OH) verront leur signal augmenter en intensité. Notons que plus le nombre de protons avoisinant le noyau de Si est grand plus le signal augmente, ce qui rend les spectres CPMAS non quantitatifs.

**Références :**

- [1] S. Guillopé, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 (1999)
- [2] D. Trumeau, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (1996)
- [3] J. C. Roussel, Techniques de l'ingénieur, P2880



## **Annexes au chapitre III**



**Annexe III-1** : Enthalpies libres d'hydratation et de formation des oxydes simples ( $\text{MO}_2$  et  $\text{M}'_2\text{O}_3$ , avec  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ce}$  et  $\text{M}' = \text{La}, \text{Y}, \text{Al}$ )

Composé	$\Delta G^\circ_m$ hydratation (kcal/mol.)	$\Delta G^\circ_m$ formation (kcal/mol.)
$\text{SiO}_2$	+5,59	-191,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-7,73	-376,8
$\text{Y}_2\text{O}_3$	-12,95	-434,6
$\text{La}_2\text{O}_3$	-31,14	-408,1
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	-26,39	-429,7
$\text{CeO}_2$	+11,35	-260,5

*Tableau A-III-1-1 : Enthalpies libres d'hydratation et de formation des oxydes simples  
(données extraites de [1])*

[1] CRC Handbook of Chemistry and Physics" 75<sup>th</sup> edition, Editor in chief : David R. Lide (1994-1995)





## **Annexes au chapitre IV**



Annexe IV-1 : Spectres XPS obtenus sur le verre LaY1 sain et altéré en mode dynamique durant 3 mois ; raies d'émission Si 2s et Y 3d.

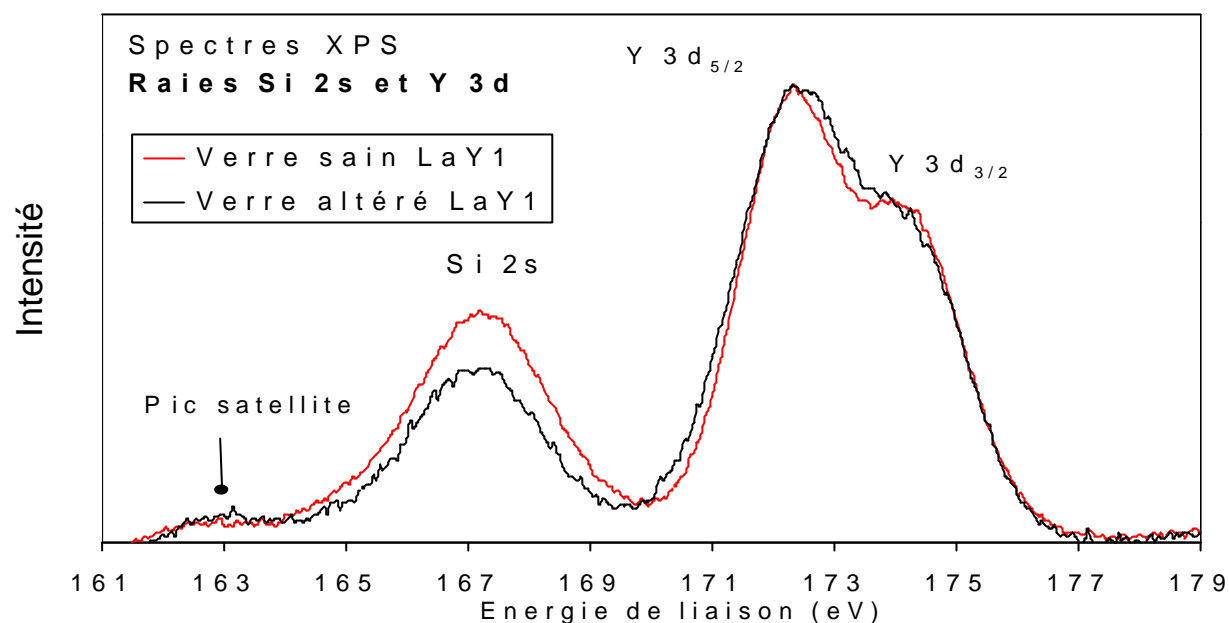


Figure A-IV-1-1 : Spectres XPS obtenus sur les verres LaY1 sain et altéré, raies Si 2s et Y 3d

Verre	Aire Y 3d / Aire Si 2s
LaY1 sain	3.42
LaY1 altéré	5.67

**Tableau A-IV-1-1** : Rapports élémentaires Y/Si, La/Si+Al et Al/Si calculés à partir de la décomposition des spectres XPS à l'aide de gauss-lorentziennes (après soustraction du fond de Shirley)

### Interprétation :

Le rapport entre les aires des pics (Y/Si) indique que la surface s'est enrichie en Y et en La (relativement à Al et Si) durant la lixiviation sur au moins quelques nanomètres. Cela est concordant vis à vis de l'analyse des lixiviats (partie IV-1) qui ont indiqué que les relâchements normalisés en Y étaient moins importants que ceux mesurés pour Si (PMN Si >> PMN Y). Rappelons toutefois que la profondeur analysée par XPS varie entre 1 et 5 nm selon les éléments, et que des variations de composition peuvent également intervenir sur des profondeurs plus importantes. Plus généralement, les conclusions développées ici sont à rapprocher des résultats obtenus par Guillopé sur des verres LaYSiAlO et qui mettaient également en évidence une augmentation du rapport Y/(Al+Si) après altération en Soxhlet [1].

[1] S. Guillopé, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 (1999).



**Annexe IV-2 :** Composition nominale et expérimentale du verre R7T7 L déterminées par activation neutronique et émission gamma induite par particules (PIGE).

Eléments	Pourcentage atomique	Concentration théorique ( $\times 10^{21}$ atomes/cm <sup>3</sup> )	Concentration par PIGE ( $\times 10^{21}$ atomes/cm <sup>3</sup> )	Concentration par Activ. neutronique ( $\times 10^{21}$ atomes/cm <sup>3</sup> )
Li	2.28	2.02	2.44 +- 0.07 (*)	/
B	7.83	6.91	7.39 +- 0.36 (*)	/
Na	6.07	5.32	4.82 +- 0.15 (*)	4.820 (**)
Al	2.01	1.77	2.00 +- 0.02 (*)	/
Si	18.55	18.60	11.80 +- 0.02 (*)	/
Ca	1.52	1.34	/	1.420 +- 0.040
Fe	0.64	0.56	/	0.512 +- 0.002
Mo	0.35	0.31	/	0.266 +- 0.001
Nd	0.40	0.35	/	0.282 +- 0.001

(\*) Erreurs sur les fits gaussiens des pics des spectres PIGE

(\*\*) Les concentrations obtenues par AN ont été corrigées à partir de [Na] trouvée par PIGE (facteur corr. 2.43).

**Tableau A-IV-5-1 :** Concentrations nominales et expérimentales du verre R7T7 L déterminées par PIGE et AN

La technique PIGE (Particle Induced Gamma Emission) consiste comme son nom l'indique à induire des réactions nucléaires sur les noyaux légers (à l'aide d'un faisceau de particules légères de faible énergie) afin de détecter le rayonnement gamma caractéristique (désexcitation nucléaire) du noyau final. Les réactions nucléaires utilisées ici sont résumées dans le tableau A-IV-5-2.

Isotope (% isotopique naturel)	Réactions	Transition*	Energie théoriques (kev)*
<sup>7</sup> Li (92.5)	p, p'γ	<sup>7</sup> Li 1→0 (1/2- → 3/2-)	477.61
<sup>10</sup> B (20)	p, αγ	<sup>7</sup> Be 1→0 (1/2- → 3/2-)	429.2
<sup>23</sup> Na (100)	p, p'γ	<sup>23</sup> Na 1→0 (5/2+ → 3/2+)	439.9
<sup>27</sup> Al (100)	p, p'γ	<sup>27</sup> Al 2→0 (3/2+ → 5/2+)	1014.46
<sup>28</sup> Si (92.2)	p, p'γ (E > 3.3 Mev)	<sup>28</sup> Si 1→0 (2+ → 0+)	1778.9
<sup>43</sup> Ca (0.14)	p, p'γ	<sup>43</sup> Ca 1→0 (5/2- → 7/2-)	372.8
<sup>56</sup> Fe (91.7)	p, p'γ	<sup>56</sup> Fe 1→0 (2+ → 0+)	846.8

\*Transitions et valeurs d'énergies extraites de Lederer & Shirley

**Tableau A-IV-5-2 :** Caractéristiques des réactions nucléaires utilisées pour doser les éléments Li, B, Na, Al et Si au sein du verre R7T7 L

L'activation neutronique a également été mise en œuvre pour doser les éléments Ca, Fe, Mo et Nd qui sont des éléments trop lourds pour induire des réactions nucléaires à l'aide de particules légères de faible énergie. Cette technique consiste à activer l'échantillon au moyen d'un flux de neutrons qui induisent des réactions du type X(n, γ)X'. La période radioactive de l'élément activé permet de l'identifier et la détection du gamma permet de le quantifier.



**Annexe IV-3** : Données thermodynamiques et courbes de solubilité des composés de référence à 25°C et 100°C.

❖ Données thermodynamiques :

espèce	$\Delta_f H^0$ 25°C Kcal/mol
$\text{OH}^-_{\text{aq}}$	-54.7
$\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$	-68
$\text{H}^+_{\text{aq}}$	0
$\text{Y}^{3+}_{\text{aq}}$	-173
$\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$	-127
$\text{La}^{3+}_{\text{aq}}$	-168.7
$\text{Ce}^{3+}_{\text{aq}}$	-170
$\text{Ce}^{4+}_{\text{aq}}$	-134.4
$\text{Al}(\text{OH})_3_{\text{cr}}$	-307
$\text{La}(\text{OH})_3_{\text{cr}}$	-337
$\text{CeO}_2_{\text{cr}}$	-260.3
$\text{Al}(\text{OH})_4^-_{\text{aq}}$	-356
$\text{Nd}^{3+}_{\text{aq}}$	-165.8
$\text{Nd}(\text{OH})_3_{\text{cr}}$	-334.2

*Tableau A-IV-3-1 : Enthalpies de formation des composés susceptibles de se former en solution lors de l'altération des verres LaYSiAlO, CeYSiAlO et R7T7 [1-3]*

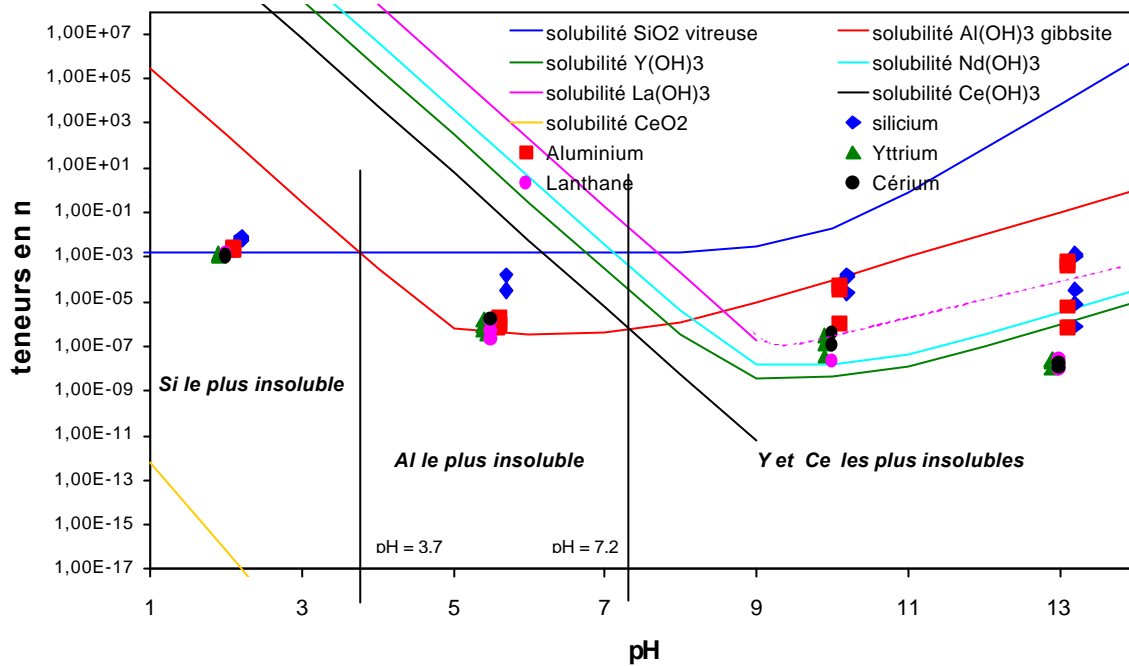
La plupart de ces données thermodynamiques ont été extraites du Baes and Mesmer mêmes si d'autres sources ont également été consultées, voir ci-dessous :

- C.H. Baes and R.E. Mesmer, The hydrolysis of cations, Wiley N.Y. (1976)
- E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings et W. Ouweltjes, J. Chem. Thermodynamics, "The standard enthalpies of formation of hydroxydes - IV.  $\text{La}(\text{OH})_3$  and  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ ", 22, 449-452 (1990)
- G. Verdes, R. Gout et S. Castet, Eur. J. Mineral., "Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diasporite and gibbsite", 4, 767-792 (1992)
- L. Merli, B. Lambert et J. Fuger, J. Nucl. Mater., "Thermochemistry of lanthanum, neodymium, samarium and americium trihydroxides and their relation to the corresponding hydroxycarbonates", 247, 172-176 (1997)

Afin de mettre en évidence les corrélations entre les relâchements expérimentaux mesurés en solution (lixiviation 1 mois : statique, 90°C,  $\text{pH}_i = 2, 5, 5, 10$  et 13, verres LaYSiAlO et CeYSiAlO) et la solubilité théorique des composés choisis comme référence (pour Al, Si, Y, La et Ce), l'ensemble des données sont représentées sur un même graphique dans les figures A-IV-3-1 (courbes à 25°C) et A-IV-3-2 (courbes à 90°C). Pour faciliter la lisibilité des graphiques, les points correspondant aux teneurs élémentaires mesurées en solution aux différents  $\text{pH}_i$  ont été décalés en abscisse de 0,1 selon l'élément en question. Précisons également que, dans le cas du verre CeY2, le pH de la solution augmentant dès les 1<sup>ers</sup> instants de l'altération (voir figure IV- ?), les teneurs mesurées en solution ont été placés à une abscisse égale à 10 ( $\text{pH}_f \approx 10$ ).

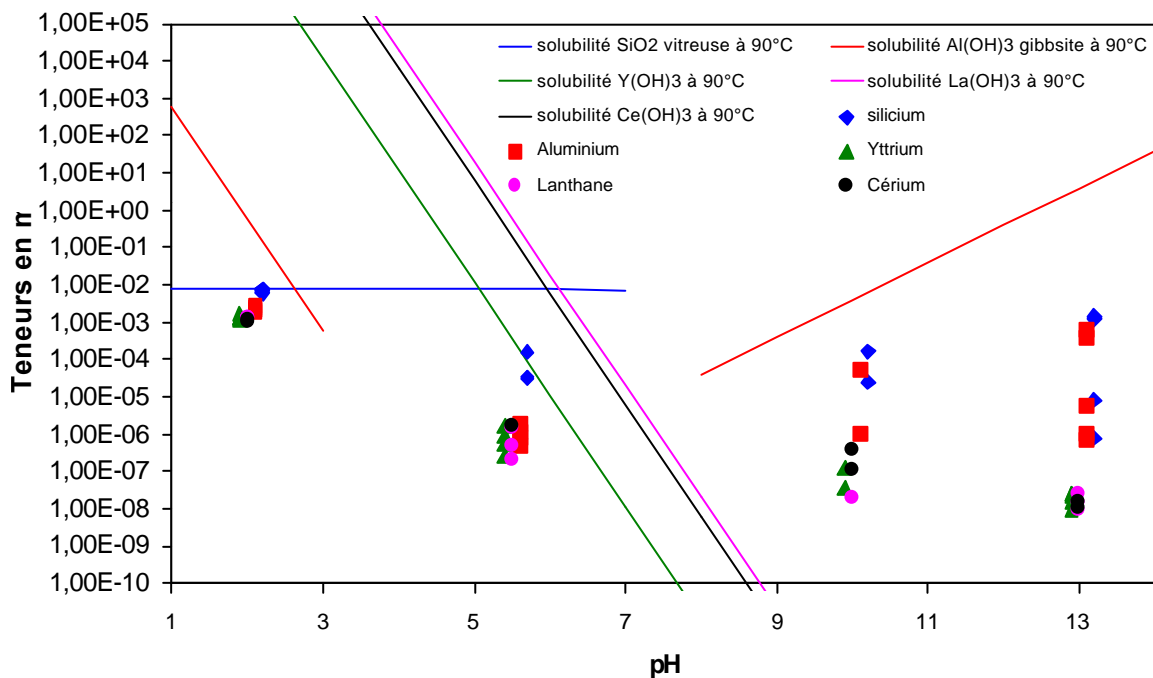


❖ Courbes de solubilité à 25°C :



**Figure A-IV-3-1 :** Points expérimentaux (verres lixiviations 1 mois à 90°C en statique) et courbes de solubilité à 25°C pour les éléments Al ( $Al(OH)_3$ ), Si ( $SiO_2$ ), Y ( $Y(OH)_3$ ), La ( $La(OH)_3$ ) et Ce ( $Ce(OH)_3$  et  $CeO_2$ )

❖ Courbes de solubilité à 100°C (et points expérimentaux) :



**Figure A-IV-3-2 :** Points expérimentaux (verres lixiviations 1 mois à 90°C en statique) et courbes de solubilité à 90°C pour les éléments Al ( $Al(OH)_3$ ), Si ( $SiO_2$ ), Y ( $Y(OH)_3$ ), La ( $La(OH)_3$ ) et Ce ( $Ce(OH)_3$  et  $CeO_2$ )

L'interprétation de ces graphiques conduit aux mêmes conclusions que ce qui est développé au chapitre IV, à savoir que l'on observe trois domaines de pH (à 25°C) :

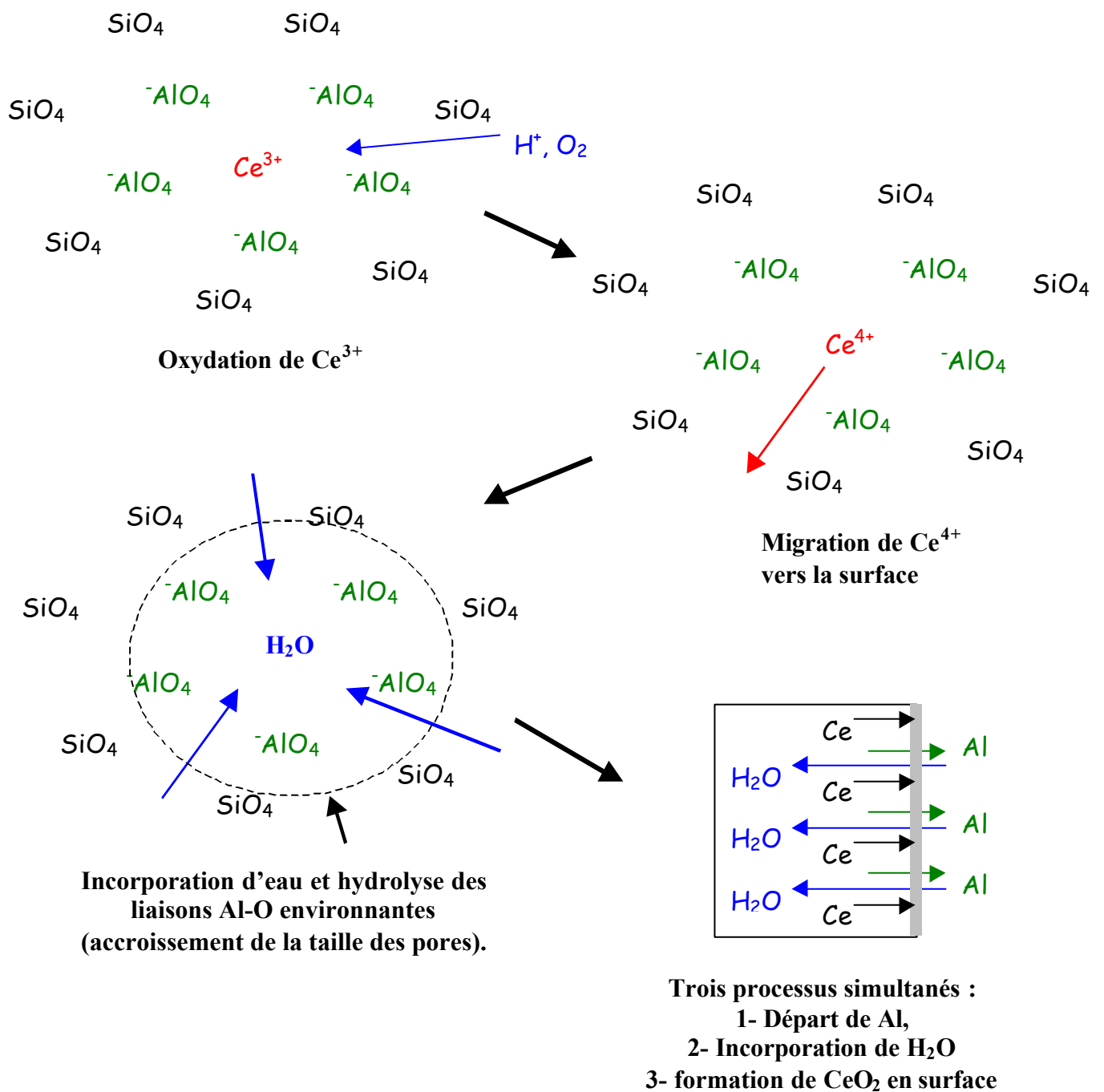
- **pH < 3,7** : Le silicium est le plus insoluble et les teneurs en Si expérimentales mesurées à  $\text{pH}_i = 2$  sont proches de la courbe de solubilité de  $\text{SiO}_2$  vitreuse.

- **3,7 < pH < 7,2** : L'aluminium est le plus insoluble et les teneurs en Al expérimentales mesurées à  $\text{pH}_i = 5,5$  sont proches de la courbe de solubilité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

- **pH > 7,2** : L'yttrium et le cérium sont les plus insolubles. Les teneurs expérimentales en Y, La et Ce sont plus dispersées mais ces éléments sont nettement moins relâchés que Al et Si.



**Annexe IV-4 :** Modélisation schématique des mécanismes de dissolution des verres CeYSiAlO.



Les trois processus sont interdépendants. Une teneur en aluminium moindre au sein du verre peut conduire à une ouverture moins grande du réseau vitreux, les liaisons Al-O étant plus faciles à hydrolyser que les liaisons Si-O (force de liaison plus faible pour Al-O). Cela implique une oxydation moins importante du cérium et une accumulation de  $CeO_2$  moindre en surface du verre. Cette hypothèse peut expliquer la différence de comportement observée entre les verres CeY1 et CeY2. Le dépôt de  $CeO_2$  en surface étant plus important après lixiviation à  $pH_i = 5,5$  pour le verre CeY2 qui présente également la teneur en Al la plus élevée.







## **Coordonnées de l'auteur**

Jusqu'au 30 novembre 2002 :

Laboratoire Pierre Süe (bât 637)  
CEA Saclay  
91191 Gif Sur Yvette  
e-mail : [gavarini@drecam.cea.fr](mailto:gavarini@drecam.cea.fr)  
tél. : 0169083316

A partir du 1<sup>er</sup> décembre 2002 :

Institut de Physique Nucléaire de Lyon (Bât. Dirac)  
Univ. Claude Bernard  
43,bd du 11 Nov. 1918  
69621 VILLEURBANNE  
e-mail : [s.gavarini@ipnl.in2p3.fr](mailto:s.gavarini@ipnl.in2p3.fr)



