Etude de la réactivité chimique entre les précurseurs lors de l'élaboration de verres nucléaires enrichis en molybdène

Elodie Boué

▶ **To cite this version:**

Elodie Boué. Etude de la réactivité chimique entre les précurseurs lors de l'élaboration de verres nucléaires enrichis en molybdène. Sciences de la Terre. Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2017. Français. NNT : . tel-01735249

HAL Id: tel-01735249
https://theses.hal.science/tel-01735249

Submitted on 15 Mar 2018

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.

Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Sciences de la Terre et des Planètes Solides

Présentée et soutenue par :
Elodie BOUÉ

le : 4 avril 2017

Titre :

Etude de la réactivité chimique entre les précurseurs lors de l'élaboration de verres nucléaires enrichis en molybdène

---

Ecole doctorale :
Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :
Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie

Directeur(s) de Thèse :

Michael J. TOPLIS

Rapporteurs :
M. Mathieu ALLIX, Chargé de recherche, CEMHTI (Orléans)
M. Mathieu ROSKOSZ, Professeur, Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris)
M. Michel VILASI, Professeur, Université de Lorraine (Nancy)

Membre(s) du jury :

Mme Stéphanie DUCHÊNE, Professeur, Université Paul Sabatier (Toulouse) - Présidente
M. Stéphane GOSSÉ, Ingénieur, CEA (Saclay) - Examinateur
Mme Nolwenn CHOUARD, Chargée d'affaire, AREVA (Paris) - Invitée
Mme Sophie SCHULLER, Chef du laboratoire LDPV, CEA (Marcoule) - Encadrante CEA

A mes parents

« Le plus grand voyageur est celui qui a su faire une fois le tour de lui-même. »

Confucius

REMERCIEMENTS

« Le plus grand gain est de donner aux autres.
La plus grande perte est de recevoir sans gratitude. »
Bouddha

La thèse de doctorat représente une véritable tranche de vie pour son auteur. De nombreuses personnes se retrouvent ainsi de manière fortuite ou non, pour le meilleur et pour le pire, entre le doctorant et son doctorat. Ce sont ces personnes que j'aimerais mettre en avant dans ces remerciements.

Ce travail de thèse a été réalisé au CEA Marcoule. J'exprime ma reconnaissance à **Bruno Lorrain**, Chef du Service d'Etude et Comportement des Matériaux de Conditionnement (SECM), pour m'avoir accueillie dans son unité et je le remercie plus personnellement pour son écoute, son humanité et sa volonté de vouloir mener à bien cette thèse. Avec la même gratitude, je remercie **Isabelle Bisel** ainsi que **Olivier Pinet**, chef du Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement (LDMC) au sein duquel j'ai disposé d'excellentes conditions de travail. Je remercie également AREVA pour avoir cofinancé cette étude.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury : **Stéphanie Duchêne** pour la présidence du jury, **Mathieu Allix, Mathieu Roskosz et Michel Vilasi**, qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail, pour leur lecture minutieuse du manuscrit et leurs remarques avisées. Je remercie également **Stéphane Gossé** d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examinateur et **Nolwenn Chouard** pour le suivi périodique de l'avancement de cette thèse. Les discussions enrichissantes et les questions soulevées lors de la soutenance permettront de faire évoluer ce travail.

Mes plus profonds remerciements reviennent à mon directeur de thèse, **Mike Toplis**, pour m'avoir longuement ouvert les portes de son bureau à Toulouse et avoir toujours su garder son éternel optimisme même dans les moments les plus difficiles. Je me souviendrai longtemps de ta pédagogie, ta disponibilité, ta très grande implication, à la fois scientifique et humaine, et tes conseils pour le futur.

Merci à **Sophie Schuller** pour avoir initié les études sur la réactivité entre fritte de verre et calcinat lors de l'élaboration des verres nucléaires. Même si cette thèse m'aura souvent donné du fil à retordre, j'ai été passionnée par ce sujet dans la continuité des travaux d'**Amélie Monteiro**. De par la complexité du sujet, j'ai notamment pu appréhender de nombreuses techniques de caractérisation.

Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance à **Geneviève Soucail**, directrice de l'école doctorale SDU2E de l'Observatoire Midi-Pyrénées à Toulouse, qui a mis un point d'honneur à m'accompagner tout au long de ma rédaction de thèse. Nos nombreux échanges, toujours emprunts d'humanité, ne sont pas étrangers à l'aboutissement de ce travail. Merci également à **Marie-Claude Cathala** pour son extrême sympathie.

Un grand merci à toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de collaborer durant cette thèse. Une large partie de mes expérimentations a été réalisée à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) où je remercie en particulier : **Adel Mesbah et Bruno Corso** pour la DRX *in-situ* (merci infiniment Adel pour les très nombreux affinements Rietveld), **Johann Ravaux et Renaud Podor** pour le MEB-Environnemental. Du côté du CEA de Saclay, je remercie **Thibault Charpentier** et **Mélanie Moskura** pour les innombrables analyses RMN (un immense merci Thibault pour le temps que tu as consacré à cette étude), **Sylvie Poissonnet** pour la microsonde. Par ailleurs, je remercie **Claude Roche** d'avoir été l'intermédiaire pour les analyses ICP, **Pascal Antonucci** pour les renforts en DRX, ainsi que **Nikos Leterrier** et **Marc Monnereau** pour les aspects de modélisation. Je tiens également à remercier vivement **Hélène Pablo**, que j'ai eu le plaisir d'encadrer en stage, et qui par son travail appliqué et sa personnalité dynamique a grandement contribué à ce travail.

Je tiens à remercier toute l'équipe du LDMC qui m'a accompagnée et soutenue au cours de ces années de thèse et qui a contribué à créer une atmosphère chaleureuse de travail : **Bruno Penelon** pour les nombreuses mesures ATD mais surtout sa bonne humeur légendaire, le trio de choc **Thierry Blisson, Sylvain Mure et Myriam Chartier** pour avoir fait marcher mes zygomatiques sans relâche surtout lors de la pause-déjeuner, **Jean-Christophe Laugier** pour son extrême gentillesse (la plante se porte à merveille !), **Lionel Campayo**, que j'ai eu l'immense plaisir d'avoir comme encadrant de stage et qui a toujours su avoir les bons mots même après le stage, **Elise Regnier et Damien Perret** pour tout votre soutien et pour m'avoir ouvert les portes de vos répétitions musicales, **Isabelle Giboire, Isabelle Hugon, Annabelle Laplace, Muriel Neyret et Hélène Nonnet** pour toute votre sympathie et vos encouragements, les fous d'ELVIS (the King of the calcination) **Nicolas Massoni et Théodore Cozzika,** ma binôme de voyage en Thaïlande, **Charlène Vallat**, et nos mémorables baignades, guinguettes et sorties théâtrales au festival d'Avignon (merci de m'avoir toujours fait découvrir des endroits sympathiques et atypiques), **Virginie Lemaitre**, pour nos discussions autant spirituelles que passionnantes et pour m'avoir fait découvrir le Qi Gong, ainsi que les autres poulettes du gang du poulailler **Virginie Ansault et Valérie Debono**. Je remercie également **Fabienne Delabaudière** et **Pascale Deroite** pour l'organisation des missions et l'administratif. Ces remerciements seraient incomplets sans évoquer ma co-bureau préférée **Estelle Gasnier** et mon deuxième co-bureau préféré **Victor Piovesan**. Ce fut une grande chance de vous avoir à mes côtés au quotidien et pouvoir partager

successivement avec vous tous ces moments de joie, doute, fou rire et autres états d'âme, le tout au milieu de piles de dossiers vertigineuses et d'une multitude de flacons.

Je remercie l'ensemble des stagiaires, alternants, thésards et post-doctorants que j'ai pu côtoyer au laboratoire ou ailleurs : **Simon Bor** le chevalier blanc, **Thomas Lemesle** le breton invétéré, l'énergique **Caroline Hanotin,** le moniteur de ski **Jean Puig,** le poète **Dylan Jouglard,** la douce **Inès Ponsot,** la pétillante **Axelle Baroni,** la lumineuse **Alexandra Gutiérrez Chavida,** sans oublier **Pierrick Chevreux, Frédéric Chupin, Sarah Mougnaud, Anne-Lise Chabauty, Victoria Gony, Judith Renaud, Rémi Torrecillas, Aurélien Fournier, Axelle Issoire, Alexandre Poirot, Magaye Sall, Marwa Sridi, Maxime Fournier, Hélène Arena, Elodie Nicoleau, Marie Collin, Benoît Gouze et tant d'autres…** J'aurais une mention particulière pour **Antoine Coulon** et son éternelle bonne humeur et grande joie de vivre avec qui j'ai toujours eu plaisir à partager des moments inoubliables au laboratoire et à Avignon.

Je pense également à d'autres personnes que j'ai pu croiser sur ma route au CEA Marcoule et qui m'ont toujours témoigné sympathie et bienveillance : **Blandine Brodet**, et nos pique-niques redynamisants, **Stéphanie Szenknect,** les METiculeux **Henri-Pierre Brau et Xavier Le Goff, Jean-Luc Dussossoy, David Chartier, Isabelle Ribet, Patrick Jollivet, Alain Ledoux, Nicolas Clavier, Florence Bart, Alexia Yon, Nathalie Bangoy, Clémence et Jean-Georges Heckenroth** (le défi de Monte-Cristo fut une belle aventure !). Merci également à **Rachel Pflieger** et à toute l'équipe du LSFC pour leurs encouragements. Merci à **Sophie Convert et Nathalie Michel** pour leur accueil toujours très souriant à l'ICSM.

Et parce qu'il y a aussi une vie hors du laboratoire, les prochains paragraphes sont dédiés aux personnes qui auront illuminé mon quotidien pendant ces dures années de labeur…

Il y a d'abord mes éternels partenaires de Féria de Laudun, Ban des vendanges à Avignon, baignades à La Roque sur Cèze... Je commencerais par remercier mon flamand (rose !), **Adrien Rooses**, alias Dridri. Tu auras fait de mes années dans le Sud une ôde à l'Epicurisme. Véritable « Compagnon des Côtes du Rhône », j'ai eu plaisir à arpenter avec toi les routes de Vacqueyras, Gigondas et tant d'autres (« Là c'est sûr c'est du haut de gamme ! »). Il est vrai que le fond sonore des moments que nous avons passés ensemble fut souvent ponctué de « petits Ricard dans un verre à ballon » et autres « terres brûlées au vent, des landes de pierres ». Notre hymne « I Follow Rivers » est à jamais associé à toi. Je citerais également les leçons de cuisine à domicile, les innombrables barbecues, l'incontournable Saint-Nicolas et ses plats traditionnels, l'inégalable « d'jacket »… Je pourrais en écrire encore des lignes mais s'il n'y a qu'une chose à retenir c'est que même si tu élèves des mandarins, Dieu sait que nous sommes inséparables. Un immense merci également à **Audrey Hertz**. Notre petite Maredsous au Blue'n Jazz Café a définitivement un goût de trop peu ! En tout cas,

nos soirées Roots au festival Zion sont toujours de véritables moments de zénitude et de dépaysement que j'ai plaisir à partager avec toi. J'apprécie aussi énormément nos goûts communs cinématographiques. Merci à **Lucille et Romain Berlemont** (et Titus !), notre DJ et photographe attitré, ainsi qu'à **Erik Coppens** notre belge préféré. Merci à mes voisins laudunois **Michael Groslambert** et **Marie Munar Ramon** pour leur extrême douceur et gentillesse. Merci à **Jeroen Jager** pour son calme olympien. Une pensée également pour **Denise Derouette** et son sourire communicatif !

Quelle magnifique rencontre que fut celle de **Michèle Péreau** qui m'a ouvert les portes de sa bibliothèque avec une extrême générosité et gentillesse. Tu auras réussi à rendre vivables et agréables les moments les plus difficiles de ma thèse. Sans ta présence, ton aide et ta bienveillance, la finalité de cette thèse n'aurait clairement pas été la même.

Impossible de ne pas remercier ma coach, la révélation de cette thèse, **Hélène Trégouët**. Depuis notre rencontre lors d'un séminaire (swimming pool party ?) à l'Ile d'Oléron, nous ne nous sommes plus jamais quittées. Sache que ta philosophie de vie est exemplaire et que j'éprouve un énorme plaisir à échanger quasi quotidiennement avec toi. Merci infiniment d'avoir retroussé tes manches et enfilé ton tablier pour faire de mon pot de thèse un vrai régal pour les papilles.

En tant que « Miss Panda », je remercie chaleureusement **Tony Chave** pour son humour, son soutien sans faille et son aide extrêmement précieuse dans la préparation de ma soutenance.

Je souhaite également remercier mes amis de longue date **Cyrielle Viaut, Maeva Crambert et Sébastien Hameury,** mes fidèles taupines **Véronique Divry et Alexandra Gobbé,** la rayonnante **Maniphone Vixaysakd,** mes amis hollandais **Nadine Bourgonje** et **Tommy Hoiting** et les anciens de l'ENSCI **Quitterie Monégier du Sorbier, Caroline Matringe, Mickaël Grimoin, Moustapha Coulibaly…**

La fin de thèse n'aurait pas eu la même saveur sans mes camarades de rédaction : **Marlène Peyrillous** (Crocodile Dundee n'a qu'à bien se tenir !). Le « hasard » a vraiment bien fait les choses à Grenoble au détour d'une formation plus que révélatrice (merci beaucoup Jean-Luc Mermet!). J'associe à ces remerciements **Mélina Odorowski**. Bien que dans le même service, nous nous sommes rencontrées sur le tard. Depuis nous n'avons cessé de rattraper le temps perdu et ce n'est pas prêt de s'arrêter. Merci également à **Caroline Michel**. Encore merci beaucoup les filles de m'avoir énormément épaulée pendant toute la rédaction et jusqu'au jour J. Je me souviendrai de nos soirées d'entraide entre deux sushis et de notre slogan « We can do it ! » car en effet « We did it ! ».

Je remercie profondément **mes parents** qui m'auront toujours supportée et ce dans tous les sens du terme. Les sacrifices de ces dernières années sont à la hauteur de la joie ressentie maintenant par l'aboutissement de ce travail. Si j'en suis arrivée là c'est parce que vous avez tout mis en œuvre pour

me permettre de poursuivre mes études dans les meilleures conditions. Ma réussite vous est entièrement dédiée.

Et parce que notre rencontre aura su m'apporter l'énergie nécessaire pour finaliser cette thèse, je remercie du fond du cœur **Grégory**. Merci pour ta patience et ton soutien hors norme. Il est temps désormais d'ouvrir un nouveau chapitre… Non pas un n-ième chapitre de thèse bien-sûr ! Soyez rassurés chers lecteurs !

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE 1 : LA VITRIFICATION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ – GÉNÉRALITÉS 3

1. LA GESTION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES EN FRANCE 3

1.1. DÉFINITION D'UN DÉCHET NUCLÉAIRE 3

1.2. ORIGINE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES 4

1.3. CLASSIFICATION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES 4

1.4. LA GESTION ACTUELLE DES DÉCHETS NUCLÉAIRES 5

2. LA VITRIFICATION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ 9

2.1. LES DÉCHETS ULTIMES : LES SOLUTIONS DE PRODUITS DE FISSION ET ACTINIDES MINEURS 9

2.2. LE VERRE COMME MATRICE DE CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ 12

2.2.1. Avantages du verre comme matrice de confinement 12

2.2.2. Cahier des charges industriel requis pour la formulation d'une matrice vitreuse de conditionnement 13

2.2.3. Le verre nucléaire R7T7 : composition et propriétés 13

2.3. LE PROCÉDÉ DE VITRIFICATION FRANÇAIS 15

2.3.1. Historique 15

2.3.2. Procédé de vitrification en pot métallique chauffé par induction 17

2.3.3. Procédé de vitrification en creuset froid 19

2.3.4. Autres procédés à l'étude 20

3. DESCRIPTION DES ÉTAPES D'ÉLABORATION D'UN VERRE 20

3.1. LES MÉCANISMES RÉACTIONNELS ENTRE FRITTE DE VERRE ET CALCINAT 20

3.2. LES PARAMÈTRES ET PROCESSUS INFLUENÇANT L'AVANCEMENT DES RÉACTIONS 23

3.3. NATURE DES HÉTÉROGÉNÉITÉS DANS LES VERRES NUCLÉAIRES 25

4. LA PROBLÉMATIQUE DU MOLYBDÈNE DANS LES VERRES NUCLÉAIRES 29

4.1. COMPOSITION DE LA PHASE MOLYBDIQUE (« YELLOW PHASE ») 29

4.2. IMPACTS DE LA PHASE MOLYBDIQUE SUR LE VERRE ET SUR LE PROCÉDÉ DE VITRIFICATION 30

5. CONCLUSION – RÉSUMÉ 31

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 32

CHAPITRE 2 : ETAT DE L'ART 37

1. LES VERRES BOROSILICATES DE SODIUM – NOTIONS STRUCTURALES 38

1.1. RÔLE DES DIFFÉRENTS OXYDES CONSTITUTIFS DU VERRE 38

1.2. LES SYSTÈMES SILICATÉS 39
1.2.1. Système SiO_2-M_2O (ou M'O) *39*
1.2.2. Ajout d'Al_2O_3 dans les systèmes silicatés : le système SiO_2-Al_2O_3-M_2O (M'O) *42*
1.3. LES SYSTÈMES BORATÉS 45
1.3.1. Structure de l'acide borique vitreux *45*
1.3.2. Système B_2O_3-M_2O/M'O *45*
1.3.3. Ajout d'Al_2O_3 dans les systèmes borates : le système B_2O_3-Al_2O_3-M_2O/M'O *47*
1.4. LES SYSTÈMES BOROSILICATÉS 47
1.4.1. Système SiO_2-B_2O_3-M_2O/M'O *47*
1.4.2. Ajout d'Al_2O_3 dans le système borosilicaté : le système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-M_2O/M'O *50*
1.4.3. Incorporation de MoO_3 dans les verres alumino-borosilicate de sodium *52*
2. LES MÉCANISMES À L'ORIGINE DE LA FORMATION DE LA PHASE MOLYBDIQUE 54
2.1. LES PROCESSUS DE SÉPARATION DE PHASE – LES ASPECTS THERMODYNAMIQUES 54
2.2. LES MÉCANISMES RÉACTIONNELS À L'ORIGINE DE LA CRISTALLISATION DE PHASES MOLYBDATES DANS LES VERRES NUCLÉAIRES 57
2.2.1. Cas d'un verre simplifié : cristallisation de Na_2MoO_4 et $CaMoO_4$ *57*
2.2.2. Le molybdate de sodium Na_2MoO_4 ..... *58*
2.2.3. Le molybdate de calcium $CaMoO_4$ *59*
2.3. INFLUENCES DES TERRES RARES 60
2.4. LES PARAMÈTRES ENVISAGÉS POUR FAVORISER LA DISSOLUTION DU MOLYBDÈNE DANS LES VERRES 61
3. LES APPROCHES UTILISÉES POUR ÉTUDIER ET MODÉLISER LA DISSOLUTION DES DÉCHETS DANS LES VERRES NUCLÉAIRES 62
3.1. NOTIONS DE BASE SUR LES CINÉTIQUES EN MILIEU HÉTÉROGÈNE 63
3.1.1. Notion d'avancement, vitesse absolue et vitesse spécifique *63*
3.1.2. Notion de degré d'avancement et réactance d'une réaction *64*
3.1.3. Les courbes d'évolution : définitions *64*
3.1.4. Formes générales des courbes d'évolution *65*
3.2. LOIS CINÉTIQUES DE DISSOLUTION 65
3.2.1. Loi de Fick *66*
3.2.2. Loi de Noyes-Whitney *67*
3.2.3. Loi de Hixson-Crowell *69*
3.3. MODÈLES APPLIQUÉS AU CAS DES VERRES 69
4. ETUDE DES CINÉTIQUES DE DISSOLUTION - MODÉLISATION ET EXPÉRIENCES 70
4.1. ETUDE DE LA DISSOLUTION DES SPINELLES 71
4.1.1. Modèle de Hixson-Crowell appliqué à la dissolution des cristaux *71*

4.1.2. Détermination expérimentale des paramètres (k, a et D) avec le modèle de Hixson-Crowell 72
4.1.3. Influence de la vitesse de chauffe sur la dissolution des spinelles 75
4.2. ETUDE DE LA DISSOLUTION DU QUARTZ 75
4.2.1. Influence de la température et de la vitesse de chauffe 75
4.2.2. Influence de la granulométrie 76
4.2.3. Autres paramètres influents (bulles, nitrates…) 78
4.3. ETUDE DE LA DISSOLUTION D'UN VERRE BOROSILICATÉ EN MILIEU AQUEUX 79
5. CONCLUSION - RÉSUMÉ 81
6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 82
CHAPITRE 3 : MATÉRIELS ET MÉTHODES 91
1. PRÉSENTATION DU DOMAINE DE COMPOSITION ÉTUDIÉ 91
1.1. CHOIX DU SYSTÈME D'ÉTUDE 91
1.2. COMPOSITIONS THÉORIQUES DES PRÉCURSEURS 94
1.2.1. Compositions des calcinats 94
1.2.2. Compositions des frittes de verre 96
1.3. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS 97
1.3.1. Réalisation des calcinats 97
1.3.2. Elaboration des frittes de verre 98
1.4. COMPOSITIONS MESURÉES DES PRÉCURSEURS 99
2. MISE EN ŒUVRE D'UNE MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE 99
2.1. MODES D'INTERACTIONS POSSIBLES ENTRE LES PRÉCURSEURS AU COURS DE L'ÉLABORATION DU VERRE 99
2.2. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE 100
2.2.1. Etude des calcinats seuls 100
2.2.2. Etude de la réaction entre calcinat et fritte de verre 101
2.2.3. Complexification du système 101
2.3. PROTOCOLE DE CARACTÉRISATION ET ÉVOLUTION EN TEMPÉRATURE DES PRÉCURSEURS SEULS 102
2.3.1. Caractérisation des calcinats 102
2.3.2. Caractérisation des frittes de verre 102
2.4. PROTOCOLE D'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ENTRE CALCINAT ET FRITTE DE VERRE 103
2.4.1. Description des tests de réactivité volumique 103
2.4.2. Caractérisation ex-situ des échantillons de verre après test 104
2.4.3. Description des expériences in-situ en température 104
2.5. AUTRES STRATÉGIES EXPÉRIMENTALES 105
2.5.1. Taux de déchets (via le rapport F/V) 105
2.5.2. Granulométrie des précurseurs 105

2.6. Choix du rapport F/V et composition des verres 105

3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ET D'ANALYSE EMPLOYÉES 108

3.1. Densité 108
3.2. Viscosimétrie 108
3.3. Analyse thermique différentielle 110
3.4. Diffraction des rayons X ex-situ 111
3.5. Diffraction des rayons X in-situ 112
3.6. Affinements Rietveld 112
3.7. Microsonde électronique 113
3.8. Résonnance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique (RMN MAS) 114
3.9. MEB-Environnemental 116
3.10. Microtomographie X in-situ en température 116

4. CONCLUSION-RÉSUMÉ 118

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 119

CHAPITRE 4 : ETUDE DES CALCINATS 121

PARTIE 1 : ETUDE D'UN CALCINAT SIMPLE Na_2O-Al_2O_3 122

1. ETUDE DU CALCINAT C-0Mo-0Nd SIMPLIFIÉ ($NaNO_3$-$Al(NO_3)_3$,$9H_2O$) 122

1.1. Rappel des résultats de caractérisation du calcinat C-2010 122
1.2. Analyse et caractérisation du calcinat C-0Mo-0Nd avant et après traitement thermique 123
1.2.1. Caractérisations microstructurales par DRX et RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al du calcinat C-0Mo-0Nd .. 123
1.2.2. Caractérisations microstructurales par DRX et RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al du calcinat C-0Mo-0Nd après traitement thermique à 1000 °C 124
1.3. Etude du calcinat C-0Mo-0Nd in-situ en température 128
1.3.1. Analyse DRX in-situ du calcinat C-0Mo-0Nd 128
1.3.2. Analyses thermique et massique (ATD/ATG) du calcinat C-0Mo-0Nd 129
1.4. Analyses chimiques et bilans massiques 132
1.4.1. ICP-AES et le rapport Na_2O/Al_2O_3 132
1.4.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3 et H_2O 132
1.5. Discussion 133
1.5.1. Processus d'hydratation du calcinat C-0Mo-0Nd 133
1.5.2. Composition de la phase amorphe dans le calcinat C-0Mo-0Nd à température ambiante 134
1.5.3. Résumé des phases présentes dans le calcinat C-0Mo-0Nd à température ambiante 136
1.5.4. Composition de la phase amorphe dans le calcinat C-0Mo-0Nd après un traitement thermique à 1000 °C 137

1.5.5. Résumé des transformations du calcinat C-0Mo-0Nd jusqu'à 1000 °C 138

1.5.6. Comparaison entre le calcinat C-0Mo-0Nd et le calcinat C-2010 : influence de l'hydratation sur les processus de transformation du calcinat en température 140

PARTIE 2 : ETUDE DE CALCINATS ENRICHIS EN MoO_3 143

2. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES ET STRUCTURALES DES CALCINATS ENRICHIS EN MoO_3 ... 143

2.1. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES PAR DRX EX-SITU 143

2.2. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES PAR RMN MAS ^{23}Na ET ^{27}Al 145

2.3. ANALYSE DRX IN-SITU DES CALCINATS C-10Mo ET C-20Mo 148

2.3.1. Cas du calcinat C-10Mo 148

2.3.2. Cas du calcinat C-20Mo 149

2.4. ANALYSES THERMIQUE ET MASSIQUE (ATD/ATG) DES CALCINATS C-10MO ET C-20MO 152

2.5. ANALYSES CHIMIQUES ET BILANS MASSIQUES 154

2.5.1. ICP-AES 154

2.5.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3, H_2O et P_2O_5 155

2.6. DISCUSSION 158

2.6.1. Réactions dans le calcinateur (25-450 °C) 158

2.6.2. Transformations en température (25-1200 °C) 162

2.6.3. Réactions d'hydratation en phase de stockage (température ambiante) 164

PARTIE 3 : ETUDE DE CALCINATS ENRICHIS EN Nd_2O_3 167

3. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES ET STRUCTURALES DES CALCINATS ENRICHIS EN Nd_2O_3 ... 167

3.1. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES PAR DRX EX-SITU 167

3.2. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES PAR RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al 169

3.3. ANALYSE DRX IN-SITU DES CALCINATS C-10Nd ET C-30Nd 172

3.3.1. Cas du calcinat C-10Nd 172

3.3.2. Cas du calcinat C-30Nd 175

3.4. ANALYSES THERMIQUE ET MASSIQUE (ATD/ATG) DES CALCINATS C-10Nd ET C-30Nd 176

3.5. ANALYSES CHIMIQUES ET BILANS MASSIQUES 181

3.5.1. ICP-AES 181

3.5.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3, H_2O 182

3.6. DISCUSSION 184

3.6.1. Réactions dans le calcinateur (25-450 °C) 184

3.6.2. Transformations en température (25-1200 °C) 185

PARTIE 4 : ETUDE DE CALCINATS ENRICHIS EN MoO_3 ET Nd_2O_3 188

4. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES ET STRUCTURALES DES CALCINATS ENRICHIS EN MoO_3 ET Nd_2O_3 188

4.1. CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES PAR DRX EX-SITU 188

4.2. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES PAR RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al 190

4.3. ANALYSE DRX IN-SITU DES CALCINATS C-10Mo-10Nd ET C-20Mo-10Nd 193

4.3.1. Cas du calcinat C-10Mo-10Nd 193

4.3.2. Cas du calcinat C-20Mo-10Nd 194

4.4. ANALYSES THERMIQUE ET MASSIQUE (ATD/ATG) DES CALCINATS C-10Mo-10Nd ET C-20Mo-10Nd 196

4.5. ANALYSES CHIMIQUES ET BILANS MASSIQUES 200

4.5.1. ICP-AES 200

4.5.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3, H_2O et P_2O_5 200

4.5.3. Compositions des phases amorphes 201

4.6. DISCUSSION 202

4.6.1. Réactions dans le calcinateur (25-450 °C) 202

4.6.2. Transformations en température (25-1200 °C) 203

PARTIE 5 : DISCUSSION GÉNÉRALE 206

5. DISCUSSION GÉNÉRALE 206

5.1. EFFETS DE Mo, Nd ET Mo-Nd DANS LE CALCINATEUR 206

5.2. EFFETS DE Mo, Nd ET Mo-Nd LORS D'UNE ÉLÉVATION EN TEMPÉRATURE DU CALCINAT 208

5.2.1. Aspects thermodynamiques - Mécanisme réactionnel global 208

5.2.2. Aspects quantitatifs 210

5.3. EFFET DE L'HYDRATATION 214

6. CONCLUSION - RÉSUMÉ 225

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 226

CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ENTRE FRITTE DE VERRE ET CALCINAT ENRICHI EN MOLYBDÈNE 229

1. PROPRIÉTÉS DES PRÉCURSEURS VITREUX 229

1.1. PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET RHÉOLOGIQUES DES FRITTES DE VERRE 230

1.1.1. Température de transition vitreuse 230

1.1.2. Mesures des viscosités 230

1.2. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE ET STRUCTURALE DE LA FRITTE DE VERRE F2 231

1.2.1. Observations macroscopiques à l'issue de traitements thermiques 232

1.2.2. Caractérisation microstructurale de la fritte de verre F2 232

1.2.3. Caractérisation structurale de la fritte de verre F2 233

2. RÉACTIVITÉ ENTRE FRITTE DE VERRE ET COMPOSÉ PUR DE Na_2MoO_4 236

2.1. DESCRIPTION DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS PAR EXPÉRIENCES IN-SITU EN TEMPÉRATURE 236

2.1.1. ATD/ATG 236

2.1.2. MEB-Environnemental 237

2.2. DESCRIPTION DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS PAR EXPÉRIENCES EX-SITU 240

2.2.1. Evolution de la microstructure par DRX ex-situ 241

2.2.2. Evolution de la structure du verre par RMN MAS ^{27}Al, ^{23}Na et ^{11}B 242

2.2.3. Evolution de la composition chimique des verres par microsonde 245

3. RÉACTIVITÉ ENTRE FRITTE DE VERRE ET CALCINAT ENRICHI EN MoO_3 247

3.1. DESCRIPTION DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS PAR EXPÉRIENCES IN-SITU EN TEMPÉRATURE 247

3.1.1. ATD/ATG 247

3.1.2. MEB-Environnemental 249

3.1.3. Microtomographie X in-situ en température 252

3.2. DRX EX-SITU ET QUANTIFICATION DES PHASES PAR AFFINEMENT RIETVELD 254

3.3. RMN MAS 257

3.3.1. RMN MAS ^{27}Al 257

3.3.2. RMN MAS ^{23}Na 259

3.3.3. RMN MAS ^{11}B 261

3.4. EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES VERRES PAR MICROSONDE 263

4. COMPLEXIFICATION DU SYSTÈME 266

4.1. RÉACTIVITÉ ENTRE FRITTE DE VERRE COMPLEXE ET CALCINAT ENRICHI EN MoO_3 266

4.1.1. Dissolution de Na_2MoO_4 seul dans une fritte de verre complexe 267

4.1.2. Dissolution du calcinat C-20Mo dans une fritte de verre complexe 268

4.2. RÉACTIVITÉ ENTRE FRITTE DE VERRE COMPLEXE ET CALCINAT ENRICHI EN MoO_3 ET Nd_2O_3 271

4.2.1. Observation de la morphologie de la réaction de dissolution du calcinat dans la fritte par analyse MEB-Environnemental 272

4.2.2. Evolution microstructurale du verre : DRX in-situ 274

5. DISCUSSION 277

5.1. EFFET DE LA DISSOLUTION DU CALCINAT SUR LA STRUCTURE DU VERRE 277

5.1.1. Effet de la dissolution des aluminates de sodium sur la structure du verre 278

5.1.2. Effet de la dissolution du molybdate de sodium sur la structure du verre 279

5.2. MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE DE DISSOLUTION DU CALCINAT DANS LA FRITTE DE VERRE 280

5.3. EFFET D'UNE FRITTE DE VERRE COMPLEXE SUR LA DISSOLUTION DU MOLYBDÈNE 291

5.4. EFFET DU NÉODYME SUR LA DISSOLUTION DU MOLYBDÈNE 294

6. CONCLUSION – RÉSUMÉ 296

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 297

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 301

ANNEXE 1 : ANALYSES CHIMIQUES DES COMPOSITIONS 309

ANNEXE 2 : RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET BILANS MASSIQUES SUR LES CALCINATS 311

ANNEXE 3 : QUANTIFICATIONS RIETVELD DES DIFFRACTOGRAMMES DE DRX IN-SITU DES CALCINATS TRAITÉS THERMIQUEMENT À 1000 °C 319

ANNEXE 4 : RÉSULTATS DES MESURES DE VISCOSITÉ DES FRITTES DE VERRE 323

ANNEXE 5 : PHOTOGRAPHIES DES VERRES SYNTHÉTISÉS PAR RÉACTION ENTRE CALCINAT ENRICHI EN MoO_3 ET FRITTE DE VERRE 325

ANNEXE 6 : SPECTRES RMN ^{27}Al, ^{23}Na ET ^{11}B DES MÉLANGES Na_2MoO_4 + F2 329

ANNEXE 7 : TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE DU VERRE FINAL APRÈS UN TRAITEMENT THERMIQUE À 1000 °C PENDANT 8 HEURES 333

ANNEXE 8 : COMPOSITIONS DES VERRES DÉTERMINÉES PAR MICROSONDE 335

ANNEXE 9 : VÉRIFICATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ DES POUDRES POUR MESURES PAR RMN 337

ANNEXE 10 : QUANTIFICATION DE LA DISSOLUTION DU CALCINAT C-20MoTT DANS LA FRITTE F2 PAR RMN MAS ^{27}Al 339

ANNEXE 11 : QUANTIFICATION DE LA DISSOLUTION DU CALCINAT C-20MoTT DANS LA FRITTE F2 PAR RMN MAS ^{23}Na 341

ANNEXE 12 : EVOLUTION DE LA QUANTITÉ DE Na INTRODUITE DANS LES VERRES ISSUS DES TESTS DE RÉACTIVITÉ ENTRE C-20MoTT ET F2 343

ANNEXE 13 : PUBLICATION SOUMISE LE 04 JANVIER 2017 AU « JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS » . 345

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les combustibles usés de type Uranium Oxyde (combustible majeur utilisé dans les Réacteurs à Eau Pressurisée) sont retraités en France par voie hydro-métallurgique. Après les étapes de dissolution et d'extraction, les solutions de déchets ultimes de haute activité constituées de produits de fission (éléments de transition, terres rares, platinoïdes) et actinides mineurs (Am, Cm) sont confinées dans des verres par un procédé industriel de vitrification.

Les verres sont synthétisés par réactions chimiques à haute température entre un précurseur vitreux (fritte de verre de type alumino-borosilicate de sodium) et un déchet calciné (mélange d'une trentaine de composés oxydes et nitrates obtenu après l'étape de calcination) dans un procédé de calcination-vitrification. Une succession de processus physico-chimiques d'imprégnation, diffusion, cristallisation et dissolution est mise en jeu afin d'intégrer les éléments présents dans le déchet calciné au sein du réseau vitreux à une échelle atomique. Ces réactions, dépendantes de la composition des précurseurs et des conditions d'élaboration, doivent être complètes afin d'assurer la qualité intrinsèque du verre et garantir son comportement à long terme.

Cette thèse a pour objectif de déterminer les réactions chimiques entre les précurseurs et de quantifier les cinétiques réactionnelles afin d'identifier *in fine* les processus responsables de leur limitation. La dissolution du déchet dans la fritte de verre est en particulier étudiée par une approche expérimentale en fonction de la composition des précurseurs, du temps et de la température.

Afin de comprendre le rôle des différents paramètres, les systèmes étudiés sont simplifiés par rapport au système industriel. Un système très simple constitué d'une fritte de verre de type alumino-borosilicate de sodium et d'un calcinat contenant du nitrate de sodium et de l'oxyde d'aluminium (composés majeurs présents dans les calcinats complexes) est complexifié progressivement afin de déterminer l'influence des éléments de faible solubilité, présents initialement dans les solutions de produits de fission à vitrifier.

Les cas des oxydes de molybdène et de néodyme sont en particulier étudiés. Les conditions de formation (temps, température) des phases cristallines notamment de type molybdates (sodium, calcium) et aluminates (sodium, néodyme) ainsi que leur domaine de stabilité dans les calcinats sont déterminés. Les cinétiques de dissolution de ces phases, ainsi que celles formées (intermédiaires réactionnels) lors des réactions avec la fritte de verre sont ensuite modélisées.

L'ensemble des expériences est conduit à l'échelle du laboratoire sur des matières simulées non radioactives. Les techniques *in-situ* en température telle que l'Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrique sont mises en œuvre pour identifier les températures de transformations ainsi que les

variations thermiques et massiques des réactions. Les techniques d'analyse microstructurale *in- situ* en température de Diffraction des Rayons X (DRX) et de Microscopie Electronique à Balayage Environnemental permettent de déterminer la microstructure des phases cristallines des composés intermédiaires formés ainsi que l'évolution texturale du verre formé en fonction du temps et de la température. Des techniques d'analyses *ex-situ* sont également utilisées pour caractériser après refroidissement les tests d'interactions et réactions chimiques entre précurseurs vitreux et calcinat du point de vue de la composition chimique (microsonde), de la microstructure (DRX) et de la structure (spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire en rotation à l'Angle Magique).

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres :

Le *Chapitre 1* présente le contexte nucléaire de l'étude en mettant en évidence l'intérêt de la vitrification. Il décrit également le procédé actuellement utilisé pour le conditionnement des déchets radioactifs de haute activité et souligne l'importance de la réactivité chimique (mécanisme réactionnel) entre les précurseurs pour l'obtention d'un verre homogène. La nature des hétérogénéités pouvant se former dans les verres dans des conditions non optimales d'élaboration est présentée.

Le *Chapitre 2* donne les notions utiles à la compréhension de ce travail de thèse avec des généralités sur la structure vitreuse et des exemples de modélisation des cinétiques de dissolution des cristaux dans les verres nucléaires tirés de la littérature. Il fait également état de la problématique de l'oxyde de molybdène dans les verres nucléaires.

Le *Chapitre 3* détaille le choix des compositions simplifiées étudiées, les conditions de synthèses ou encore les différentes techniques d'analyses et méthodes de caractérisation utilisées durant la thèse.

Le *Chapitre 4* décrit en détail les réactions chimiques et les transformations thermiques, microstructurales et structurales se produisant dans les calcinats simplifiés enrichis en oxydes de molybdène et/ou néodyme lors de la calcination industrielle et après traitement thermique à plus haute température.

Le *Chapitre 5* porte sur l'étude de la dissolution d'un calcinat enrichi en oxyde de molybdène dans la fritte de verre en fonction du temps et de la température. Les mécanismes réactionnels sont détaillés et les cinétiques de dissolution sont modélisées.

Enfin, en conclusion, l'essentiel des résultats obtenus sera rappelé et des perspectives de l'étude seront présentées.

CHAPITRE 1

LA VITRIFICATION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE HAUTE ACTIVITÉ – GÉNÉRALITÉS

Ce premier chapitre développe le contexte général de la thèse. Il a pour but de présenter la problématique de cette étude concernant la vitrification des déchets radioactifs de haute activité produits par l'industrie électronucléaire. Dans une première partie, la gestion actuelle des déchets nucléaires en France est présentée de façon générale. Les différents types de déchets existants ainsi que leur origine sont exposés avant la présentation succincte du cycle du combustible nucléaire. Ensuite, le procédé de calcination-vitrification actuellement utilisé pour le conditionnement des déchets de haute activité et les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la vitrification sont détaillés. Enfin, la nature des hétérogénéités pouvant se former dans les verres nucléaires dans des conditions non optimales d'élaboration est exposée. La problématique de l'incorporation de l'oxyde de molybdène dans les verres est en particulier soulevée.

1. La gestion des déchets nucléaires en France

1.1. Définition d'un déchet nucléaire

Toute activité humaine produit des déchets. L'utilisation des propriétés de la radioactivité dans de nombreux secteurs engendre chaque année des déchets radioactifs. Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considéré comme déchet radioactif "toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle" [1]. De son côté, l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) complète cette définition en ajoutant la notion de *déchets ultimes*, pour lesquels aucun traitement ou retraitement n'est envisageable dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux [2]. De ce fait, des substances radioactives déjà utilisées telles que l'uranium pouvant être réutilisable dans l'industrie ne sont pas perçues comme des déchets mais peuvent être au contraire considérées comme des matières valorisables.

1.2. Origine des déchets nucléaires

En France, environ 2 kg de déchets radioactifs sont produits par an et par habitant. A titre indicatif, les déchets industriels représentent 2500 kg par an et par habitant et les déchets ménagers 360 kg par an et par habitant [3].

La production d'électricité est à l'origine de 62 % du volume des déchets radioactifs produits. Ces déchets sont issus des différentes étapes du cycle du combustible. Les 38 % restants proviennent des laboratoires de recherche, ainsi que des centres hospitaliers de médecine qui utilisent des radionucléides, ou encore de la production et de l'entretien de l'armement nucléaire (ainsi que des réacteurs contenus dans des sous-marins à propulsion nucléaire) [4]. Les différentes étapes du cycle du combustible sont l'extraction de l'uranium à partir de minerais, la conversion de l'uranium en hexafluorure et son enrichissement, la fabrication des combustibles destinés à alimenter les centrales de puissance EDF, le retraitement des combustibles usés et le conditionnement des déchets produits lors du retraitement. Il faut aussi prendre en compte les déchets que constitueront les centrales qui atteignent leur fin de vie et qui devront être démantelées.

1.3. Classification des déchets nucléaires

Les déchets nucléaires émettent de la radioactivité et présentent des risques pour l'homme et l'environnement. A ce titre, ils doivent être gérés de manière spécifique. Le système de classification mis en place en France [1] par l'AIEA permet de distinguer les déchets nucléaires suivant deux paramètres [4] :

• la période radioactive[2] des radionucléides, déterminant le temps de décroissance de la radioactivité et qui permet de définir la durée de dangerosité du déchet. On distingue les déchets à **vie très courte** (période inférieure à 100 jours), les déchets à **vie courte** (la majorité des radionucléides contenus dans le déchet ont une période inférieure ou égale à 31 ans) et les déchets à **vie longue** (la majorité des radionucléides présents dans le déchet ont une période supérieure à 31 ans) ;

[1] Les paramètres de classification des déchets radioactifs diffèrent d'un pays à l'autre. Ainsi, certains pays comme le Japon ont fait le choix d'une classification par filière de production, alors qu'en Allemagne par exemple, la classification porte principalement sur le caractère exothermique des déchets (dégagement de chaleur ou non).

[2] Période radioactive d'un radionucléide : Elle s'exprime en années, jours, minutes ou secondes. Egalement appelée demi-vie, elle quantifie le temps au bout duquel l'activité initiale d'un radionucléide est divisée par deux.

• le niveau de radioactivité[3] initial du déchet, c'est-à-dire l'intensité du rayonnement[4] qu'il émet et qui conditionne l'importance des protections à utiliser : on classe les déchets en **activités très faible** (TFA), **faible** (FA), **moyenne** (MA) ou **haute** (HA).

En France, les déchets sont classés selon 5 catégories en fonction de leur période radioactive et de leur activité (cf. Tableau 1).

Tableau 1 : Classification des déchets en fonction de leur activité et de leur période radioactive [5].

Catégorie de déchets	**Notation**	**Niveau d'activité émission α, β, γ après 300 ans (Bq.g^{-1})**	**Période radioactive (ans)**
Très faible activité	TFA	>100	<31
Faible activité à vie longue	FA-VL	>3700	>31
Faible et moyenne activité à vie courte	FMA-VC	>3,7.10^{8}	<31
Moyenne activité à vie longue	MA-VL	>3,7.10^{8}	>31
Haute activité	HA	Entre 10^{10} et 10^{13}	Considérée comme > 31

1.4. La gestion actuelle des déchets nucléaires

La gestion de ces déchets passe par des filières adaptées à leurs caractéristiques, basées sur l'identification, le tri, le traitement, le conditionnement, le transport et l'entreposage du déchet. Le Tableau 2 récapitule les sources de déchets, leurs volumes et leurs proportions par rapport à la

[3] Niveau de radioactivité : il s'exprime généralement en Becquerels (Bq) par gramme ou par kilogramme. Egalement appelé activité, le niveau de radioactivité correspond à la quantité de rayonnements émis par les éléments radioactifs (radionucléides) contenus dans les déchets.

[4] Rayonnements : on distingue trois types de rayonnements, correspondant à trois formes de radioactivité :
- *le rayonnement α* : émission d'un noyau d'hélium (constitué de 2 protons et de 2 neutrons) appelé aussi « particule a ». La portée dans l'air de ces particules est de quelques centimètres, elles sont arrêtées par une simple feuille de papier ;
- *le rayonnement β* : transformation d'un neutron en proton accompagnée par l'émission d'un électron. Il suffit d'une feuille d'aluminium ou d'une vitre en verre pour interrompre le parcours des électrons ;
- *le rayonnement γ* : émission d'un rayonnement électromagnétique, de même nature que la lumière visible ou les rayons X, mais beaucoup plus énergétique et donc plus pénétrant. Plusieurs centimètres de plomb ou plusieurs décimètres de béton sont nécessaires pour les arrêter.

radioactivité totale en fonction du type de déchet [5]. Le mode de gestion retenu ou envisagé pour chaque déchet est quant à lui résumé dans le Tableau 3 [4].

- *Les déchets de très faible activité (TFA)* proviennent essentiellement du démantèlement des installations nucléaires et présentent une période radioactive très courte (inférieure à 100 jours). Ces déchets sont stockés sur le site de production en attendant que leur radioactivité ait diminué.

- *Les déchets de faible activité (FA)* renferment principalement des radionucléides émetteurs de rayonnements β et γ de période inférieure ou égale à 31 ans et des émetteurs α à vie longue d'activité ne dépassant pas 3700 Bq/g après 300 ans. Malgré leur volume important, ceux-ci ne présentent donc qu'une nuisance faible, qui devient négligeable, de l'ordre de la radioactivité naturelle, au bout de 300 ans. Ils se composent essentiellement de déchets provenant des laboratoires de recherche et des utilisateurs médicaux ou industriels de radionucléides. Ils sont actuellement stockés en site de surface au Centre de la Manche et au Centre de Soulaines dans l'Aube.

- *Les déchets de moyenne activité (MA)* contiennent d'importantes quantités d'émetteurs α , généralement des actinides, d'activité supérieure à 3700 Bq/g et de période supérieure à 31 ans. Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible (structures métalliques, coques et embouts constituant la gaine du combustible nucléaire, boues provenant des opérations de traitement des effluents) ainsi que des centres de recherche du CEA, et représentent environ 3 % du total du volume des déchets radioactifs et 4 % de la radioactivité. Ces déchets sont stabilisés au sein de matrices en bitume ou à base de ciment. Comme ils contiennent certains éléments à vie longue, ces déchets ne peuvent être stockés en surface et font actuellement l'objet d'un entreposage intermédiaire et provisoire à La Hague dans l'attente de la création d'un site de stockage adapté.

- *Les déchets de haute activité (HA)* contiennent des radionucléides émetteurs de rayonnement α, β et γ de période supérieure à 31 ans et sont constitués des produits de fission, d'activation et des actinides mineurs issus du traitement des combustibles usés ou du combustible usé lui-même si celui-ci n'est pas retraité. Ils représentent moins de 0,2 % des déchets radioactifs mais ce sont eux qui concentrent plus de 96 % de la radioactivité. Ces éléments sont particulièrement radiotoxiques[5], notamment les

[5] La radiotoxicité permet de définir un risque radiologique en se basant à la fois sur l'évaluation de l'activité des déchets et sur l'estimation des risques biologiques encourus en cas d'ingestion. Elle s'exprime en sievert (Sv) et est obtenue en multipliant la radioactivité d'un radionucléide (exprimée en becquerel Bq qui correspond au nombre de désintégrations spontanées par seconde) par un facteur de dose (Sv/Bq) qui prend en compte le métabolisme du radionucléide dans l'organisme une fois ingéré ou inhalé, ainsi que la nature et l'énergie des rayonnements émis et la radiosensibilité des tissus.

éléments présentant une radioactivité α (transuraniens), qui sont beaucoup plus radiotoxiques que les éléments radioactifs β (produits de fission). Ces déchets sont incorporés dans une matrice vitreuse [6] et entreposés dans des structures bétonnées sur les sites des usines de retraitement (site Areva de La Hague et de Marcoule). La composition de ces déchets et le procédé de vitrification sont détaillés au paragraphe 2.1. L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse porte sur des déchets de haute activité très simplifiés et seul ce type de déchets est considéré dans la suite de ce travail.

Depuis la loi du 30 décembre 1991, appelée loi Bataille [7], complétée par la loi de 2006 sur la gestion des déchets nucléaires [8, 9], un cadre législatif a été défini pour améliorer la gestion des déchets ultimes de haute ou moyenne activité à vie longue. Ainsi, pour les actinides mineurs (éléments les plus radiotoxiques), leur séparation des autres radionucléides suivie de leur transmutation[6] dans un parc de réacteurs nucléaires à neutrons rapides (RNR) est envisagée. Pour les autres radionucléides, leur conditionnement pour un stockage en couches géologiques profondes est la solution qui reçoit le consensus le plus large. Un laboratoire souterrain, situé à Bure (Haute-Marne), a d'ailleurs été construit par l'ANDRA afin de valider la possibilité d'un stockage réversible ou irréversible de ces déchets [10].

Les déchets de type TFA, FA-VL, FMA-VC et MA-VL, qui présentent une activité et une concentration en radionucléides plus faibles que les déchets HA, sont quant à eux conditionnés par compactage ou par incinération puis enrobés dans une matrice cimentaire de type ciment Portland [11] (liants hydrauliques) ou dans des bitumes [12] (liants organiques). Ces liants sont réputés pour leur grande facilité de mise en forme, leur stabilité dans le temps et leur bonne résistance mécanique, tout en présentant un faible coût de production.

[6] Transmutation : transformation d'un radionucléide à vie longue en un radionucléide à vie plus courte. Cette technique devrait permettre de réduire l'activité des déchets radioactifs et d'en faciliter la gestion.

Tableau 2 : Source, volume et proportion de la radioactivité totale en fonction du type de déchets [5].

Catégorie de déchets	**Sources des déchets**	**Volume de déchets en 2010 (m^3)**	**Proportion de la radioactivité totale en 2010 (%)**
TFA	Opérations de démantèlement et d'assainissement (bétons, gravats, résines, filtres…)	360 000 (27 % du volume total)	<0,01 %
FA-VL	Déchets radifères (contenant du radium) et de graphite provenant des premières centrales nucléaires (Uranium naturel-graphite-gaz)	87 000 (7 % du volume total)	0,01 %
FMA-VC	Fonctionnement et maintenance des installations nucléaires, hôpitaux, laboratoires, centres de recherche…	830 000 (63 % du volume total)	0,02 %
MA-VL	Structures métalliques, coques et embouts constituant la gaine du combustible nucléaire, résidus issus du traitement des effluents (boue…)…	40 000 (3 % du volume total)	4 %
HA	Traitement du combustible usé (produits d'activation, actinides mineurs, produits de fission)	27 000 (0,2 % du volume total)	96 %

Tableau 3 : Mode de gestion retenu ou envisagé en fonction du type de déchets [4].

<table>
<tr><th></th><th>Vie très courte (période < 100 jours)</th><th>Vie courte (période ≤ 31 ans)</th><th>Vie longue (période > 31 ans)</th></tr>
<tr><td>Très faible activité (TFA)</td><td rowspan="4">Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis élimination dans les filières conventionnelles</td><td colspan="2">Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de très faible activité de l'Aube)</td></tr>
<tr><td>Faible activité (FA)</td><td rowspan="2">Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de faible activité de l'Aube)</td><td>Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</td></tr>
<tr><td>Moyenne activité (MA)</td><td>Stockage profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</td></tr>
<tr><td>Haute activité (HA)</td><td colspan="2">Stockage profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</td></tr>
</table>

2. La vitrification des déchets nucléaires de haute activité

La vitrification des déchets de haute activité consiste à transformer les solutions très radioactives en un verre de type borosilicaté ou alumino-borosilicate de sodium. Ce traitement repose sur la conversion des cations radioactifs ou non, contenus dans les solutions (en général sous forme de nitrates), en oxydes faisant partie intégrante du réseau vitreux [13].

2.1. Les déchets ultimes : les solutions de produits de fission et actinides mineurs

La France a choisi la stratégie de retraitement (cycle fermé)[7] du combustible usé, qui est partagée par d'autres pays comme la Grande-Bretagne, la Russie ou le Japon. Elle présente l'intérêt de récupérer l'uranium et le plutonium afin de les recycler dans de nouveaux combustibles. Elle permet également d'optimiser le conditionnement des déchets ultimes en diminuant leur volume et leur radiotoxicité. En France, le retraitement du combustible usé est réalisé à l'usine de la Hague (Manche). Après utilisation dans le parc électrogène de centrales nucléaires, le combustible usé est constitué de 95 % mass. d'uranium, 1 % mass. de plutonium et 4 % mass. d'actinides mineurs et de produits de fission [5]. Après une période de trois à cinq ans d'entreposage dans une piscine de désactivation, le combustible usé est séparé des têtes et embouts de l'assemblage, ceux-ci étant compactés (déchets MA-VL). Les crayons de combustibles sont ensuite cisaillés puis dissous dans une solution très concentrée d'acide nitrique à chaud afin de séparer des tronçons de gaines en zircaloy (appelés « coques » et fines de cisaillage). La solution est clarifiée et les éléments insolubles appelés fines de dissolution sont stockés séparément. L'uranium et le plutonium sont séparés des actinides mineurs et des produits de fission par un procédé d'extraction liquide - liquide utilisant une solution de tributyle phosphate (TBP) selon le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction)[8] [14, 15]. Ce procédé permet de récupérer environ 99,9 % de l'uranium et du plutonium du combustible usé. A cette étape, l'uranium obtenu contenant encore 0,9 % de ^{235}U ne peut être ainsi réutilisé à cause de la présence d'autres isotopes, notamment l'isotope ^{234}U qui est un noyau neutrophage[9]. Il est alors

[7] D'autres pays, comme les Etats-Unis, le Canada ou encore la Suède et la Finlande ont choisi au contraire l'option du cycle ouvert consistant à ne pas traiter leur combustible usé. Ce dernier est alors considéré comme un déchet ultime qu'il faut stocker.

[8] Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) a été mis au point en 1945 aux Etats-Unis. Il est aujourd'hui utilisé dans toutes les usines de retraitement du monde, notamment en France par AREVA à La Hague.

[9] Noyau capable de détruire des neutrons par absorption entraînant le blocage des réactions en chaîne.

stocké sous forme de nitrate d'uranyle dans l'attente d'une utilisation future. Le plutonium est majoritairement réutilisé dans un mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium pour fabriquer le combustible MOx (Mixed Oxide Fuel) [16] à l'usine MELOX sur le site de Marcoule (Gard). Les solutions de produits de fission et actinides mineurs constituent les déchets ultimes destinés au conditionnement.

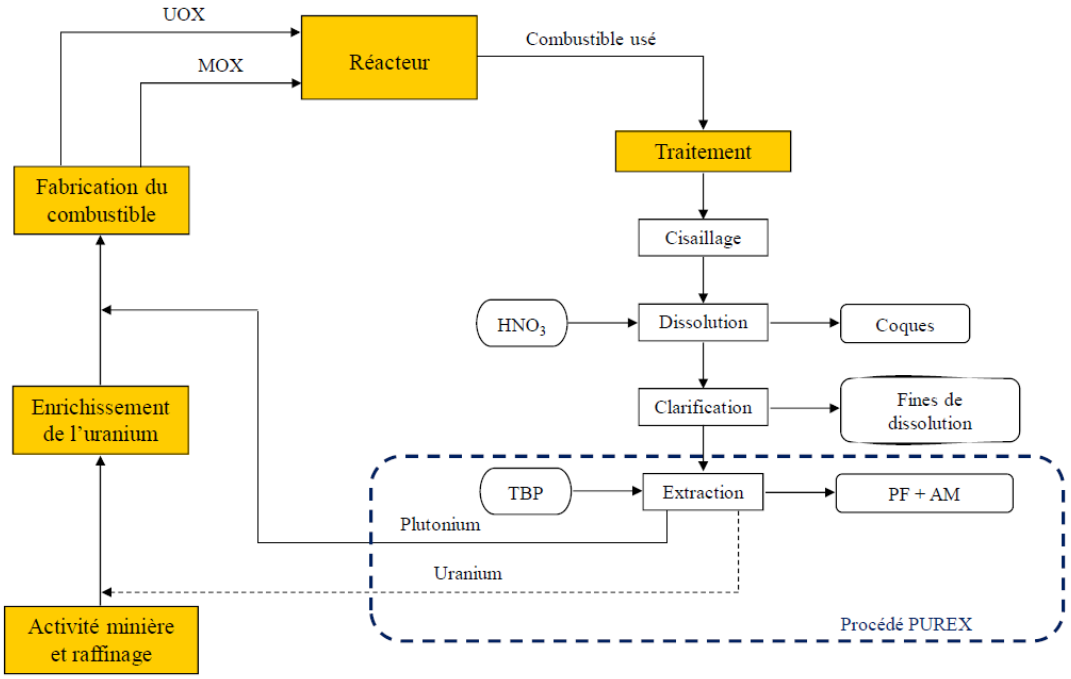


Figure 1 : Schéma des opérations de retraitement des combustibles usés.

A l'issue de l'extraction de l'uranium et du plutonium par le procédé PUREX, 600 litres de solution nitrique acide renferment environ 40 kg de déchets (cas du combustible UOX2). Les radionucléides initialement formés dans le combustible ont des périodes très courtes, ce sont donc leurs descendants qui se retrouvent dans les solutions de produits de fission. Ces solutions de produits de fission, préconcentrées pour en réduire le volume, sont temporairement stockées dans des cuves en acier inoxydable constamment agitées et refroidies. Ces solutions nitriques[10] (1 à 2N) sont caractérisées par une forte complexité physicochimique [17], elles contiennent des produits de fissions (flux majoritaire), des actinides mineurs et des éléments chimiques additionnels :

[10] Solution nitrique : l'acide nitrique est un composé chimique liquide très corrosif de formule HNO_3. Il est généralement utilisé en solution aqueuse : $HNO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$, la concentration en ions hydronium H_3O^+ libérés dans la solution est notée N. Par exemple, pour 1 mole d'acide nitrique, la concentration de la solution sera 1N.

- **Les produits de fission (PF)** sont des éléments (radioactifs ou non) générés soit directement par la fission nucléaire de ^{235}U ou ^{239}Pu, soit indirectement par la désintégration des fragments de fission radioactifs. D'un point de vue chimique, ils représentent une grande variété et peuvent être classés dans les cinq familles suivantes :

  - les alcalins (Rb, Cs) ou alcalinoterreux (Sr, Ba),

  - les éléments de transition (Mo, Zr, Tc, etc.),

  - les terres rares (La, Ce, Nd, Pr, etc.),

  - les chalcogènes (Se, Te),

  - les métaux nobles ou platinoïdes (Ru, Pd, Rh).

- **Les actinides mineurs** sont constitués d'éléments transuraniens (Np, Am, Cm). Il s'agit d'atomes plus lourds que l'uranium, formés par capture neutronique au cours du fonctionnement du réacteur et présents en faible quantité (moins de 0,1 % de la masse du combustible usé). Aux actinides mineurs, peuvent s'ajouter l'uranium et le plutonium résiduel non totalement extrait par le procédé PUREX (environ 0,1 % des quantités initiales).

- **Les éléments chimiques additionnels** sont pour la plupart des éléments stables provenant des effluents basiques issus du rinçage des installations (Na), de la dégradation des solvants d'extraction phosphatés (P) ou de la corrosion des cuves et des tuyauteries en acier inoxydable (Fe, Ni, Cr).

Les proportions de l'ensemble de ces éléments dans les solutions de produits de fission et d'actinides mineurs (PFA) sont variables et dépendantes du combustible[11] dont ils sont issus, du taux de combustion appliqué en réacteur ainsi que du temps de refroidissement.

Ainsi, après concentration et entreposage dans des cuves de stockage pendant un an, les solutions de produits de fission et "fines de cisaillage" doivent être conditionnées dans une matrice durable. En effet, les solutions de produits de fission constituent des déchets à caractère liquide de très haute

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

activité. Leur activité, liée au taux de combustion du combustible traité, peut atteindre $3{,}75.10^{13}$ Bq/L et les puissances dégagées sont importantes (jusqu'à 7 W/L) [17]. Face au risque potentiel de fuite et au danger radioactif que cela représente, il est nécessaire de les conditionner dans une matrice solide et stable, capable d'immobiliser durablement les différents éléments à risque, et répondant aux exigences de sûreté posées par l'entreposage et le stockage afin d'éviter toute dispersion dans la biosphère.

2.2. Le verre comme matrice de confinement des déchets nucléaires de haute activité

Dès la fin des années 1950, le développement des programmes de traitement des combustibles nucléaires utilisés dans les réacteurs a conduit à trouver une solution techniquement compatible avec une production industrielle pour confiner les déchets ultimes liquides de haute activité à vie longue (solutions nitriques de produits de fission). Les premiers programmes de recherche engagés à cette époque, d'abord au Canada et en France, se sont dirigés vers des composés solides cristallins tels que des micas phlogopites $K(Si_3Al)(Mg_3)O_{10}(OH)_2$ et les feldspaths $(Na,K)AlSi_3O_8$. Les études menées sur ces céramiques ont mis en évidence la difficulté d'incorporation dans le réseau cristallin de tous les éléments présents dans les solutions et l'apparition en outre de nombreuses phases résiduelles secondaires. Par ailleurs, la technologie de fabrication de ces matériaux s'est avérée difficilement transposable à l'échelle industrielle [18]. Les recherches ont alors été réorientées vers l'élaboration de matériaux vitreux. Le choix du verre borosilicaté [19] a ainsi été retenu par la France compte tenu des nombreux avantages en termes scientifiques et technologiques.

2.2.1. Avantages du verre comme matrice de confinement

Le principal avantage des verres repose sur leur **caractère amorphe**. Contrairement aux matériaux cristallins, très structurés, le verre est le seul matériau qui permette d'inclure, grâce à la souplesse de sa structure désordonnée, la trentaine de radionucléides présents dans les solutions de produits de fission, via des liaisons chimiques avec les éléments qui le composent (cf. structure des verres au *Chapitre 2*). Les radionucléides participant alors à la structure même du verre, il ne s'agit pas d'un simple enrobage mais d'un réel confinement de tous les éléments jusqu'à l'échelle de l'atome. De plus le verre dispose de bonnes propriétés de stabilité thermique, durabilité chimique et tenue à l'auto-irradiation [17]. Le verre reste ainsi la matrice la plus adaptée au conditionnement des solutions de produits de fission.

De toute évidence, la recherche d'une composition de verre est un compromis entre les propriétés du matériau et la faisabilité technologique de son élaboration à l'échelle industrielle.

2.2.2. Cahier des charges industriel requis pour la formulation d'une matrice vitreuse de conditionnement

La formulation d'une matrice vitreuse capable de conditionner l'ensemble d'un spectre de produits de fission est basée sur les critères suivants :

- **Une température d'élaboration en accord avec le procédé de vitrification** (1100-1150 °C dans le cas d'un creuset chaud, jusqu'à 1300 °C dans le cadre de l'utilisation du creuset froid, cf. paragraphes 2.3.2. et 2.3.3. respectivement),
- **Une viscosité à la température d'élaboration comprise entre 20 et 150 dPa.s (Poises)**[12] [19], pour assurer une coulée qui permette le nappage du conteneur de verre,
- **Une teneur en produits de fission et actinides permettant d'obtenir une fonte homogène**,
- **Des propriétés de conditionnement à long terme qui** se traduisent par **une stabilité sous irradiation, une durabilité chimique ainsi qu'une stabilité thermique optimales** de la matrice vitreuse finale. Dans le cas de la stabilité thermique, l'absence de cristallisation dans le conteneur due à l'énergie thermique produite par les radionucléides (ce qui implique d'avoir une température de transition vitreuse T_g[13] supérieure à la température au cœur du conteneur augmentée de 100 °C) et une faible cristallisation au cours du refroidissement du verre après la coulée (estimé à environ 1 °C/min) sont recherchées.

2.2.3. Le verre nucléaire R7T7 : composition et propriétés

Le verre nucléaire R7T7 de référence pour confiner les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles usés de type Uranium Oxide (UOX), est un **verre alumino-boro-silicate de sodium dont le taux de charge en produits de fission et actinides (PFA), dans sa formulation de référence, est de 12,8 % massiques** [20]. Il tient son nom de la juxtaposition du nom des deux ateliers de vitrification R7 (démarré en 1989) et T7 (démarré en 1992) de l'usine de retraitement de la Hague dans lesquelles il est élaboré. Sa composition est indiquée dans le Tableau 4.

L'insertion de ces produits de fission (PF) dans un verre d'oxyde est rendue possible grâce à la réaction à haute température avec un adjuvant de vitrification de type alumino-borosilicate de sodium et calcium appelé **fritte de verre** constitutive des éléments formateurs du réseau vitreux. Celle-ci

[12] Dans le Système International, l'unité de la viscosité est le Pascal.seconde (Pa.s). 1Pa.s = 10 dPa.s = 10 Poises (unités du système CGS)

[13] Température de transition vitreuse (T_g) : température de transition de l'état solide (amorphe) à l'état liquide surfondu

représente 76,69 % en masse de ce verre de référence, indiquant ainsi qu'un verre nucléaire est composé d'environ 70 % à 80 % massiques d'oxydes inactifs (majoritairement SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Al_2O_3).

Tableau 4 : Composition chimique du verre R7T7 (en % massiques d'oxydes) [19].

Oxydes	**% massique**
SiO_2	45,1
B_2O_3	13,9
Al_2O_3	4,9
Na_2O	9,8
CaO	4,0
Fe_2O_3	2,9
NiO	0,4
Cr_2O_3	0,5
P_2O_5	0,3
Li_2O	2,0
ZnO	2,5
Oxydes de produits de fission, Zr, actinides et fines	12,8
Oxydes d'actinides	0,9

Les propriétés physicochimiques du verre R7T7 ont été déterminées sur des compositions de verre simulant inactif puis validées sur des échantillons de verres radioactifs élaborés en laboratoire ou prélevés dans les ateliers industriels de La Hague. Les caractéristiques physico-chimiques du verre R7T7, en très bon accord avec le cahier des charges établi, sont récapitulées ci-dessous :

• Température d'élaboration (cas des élaborations réalisées en four chauffé par induction indirecte) : 1100 °C,

• Homogénéité du verre : le verre R7T7 est amorphe (hormis les platinoïdes insolubles dans le verre), fortement coloré dû à la présence de nombreux éléments absorbant dans le visible, et bien homogène (absence de démixtion) [18],

• Température de transition vitreuse (T_g) : T_g = 515 °C [18],

• Viscosité du verre en fonction de la température : la viscosité du verre R7T7 à 1100 °C est de 87 dPa.s [18],

• Stabilité thermique (tendance à la cristallisation, nature et proportion des phases formées) : le verre R7T7 possède une très faible tendance à la cristallisation. La proportion de phases cristallines susceptibles de se former au sein du verre (pour un traitement thermique de 100 heures à 780 °C) n'excède pas quelques pourcents volumiques. La nature de ces phases est multiple : $CaMoO_4$ (powellite), susceptible de se former entre 630 et 880 °C, CeO_2 entre 750 et 900 °C, $ZnCr_2O_4$ (zincochromite) entre 750 et 1200 °C, $NaAlSi_3O_8$ (albite) entre 690 et 870 °C et des cristaux de silicophosphates entre 690 et 870 °C. En outre, sur la base des travaux de X. Orlhac [21], la proportion de phases cristallines susceptibles de se former sur de très longues périodes est très faible et ne peut excéder 3,4 % massiques dans le verre,

• Durabilité chimique (tests de lixiviation en soxhlet ou en conditions saturantes) : le verre R7T7 est caractérisé par une très bonne résistance à la lixiviation. Son altération par l'eau est suivie de la formation rapide en surface d'une couche protectrice dans une certaine gamme de pH (appelée pellicule d'altération) issue de la recondensation de certains éléments (silicium, métaux de transition, terres rares et actinides) à la surface du verre. Le développement de cette pellicule d'altération limite l'accès de l'eau au verre sain [22, 23],

• Tenue à l'auto-irradiation : Le verre R7T7 possède une bonne tenue à l'auto-irradiation (gonflement inférieur à 0,6 % avec une redistribution des modificateurs de réseau au voisinage des cascades de collisions des noyaux de reculs issus des désintégrations α) [24-26].

2.3. Le procédé de vitrification français

2.3.1. Historique

Le procédé technologique de vitrification continue des solutions de produits de fission, capable de fabriquer le verre en milieu hautement radioactif, est le fruit d'une étroite collaboration entre AREVA (anciennement COGEMA) et le CEA. Depuis les années 1960, des recherches ont été menées sur le site du CEA Marcoule dans le but de produire des colis de verre à l'échelle industrielle. Le CEA a commencé par développer des procédés discontinus dans lesquels les opérations (évaporation-calcination-vitrification) s'enchaînent de façon séquentielle dans le même appareil. Ces procédés se sont matérialisés par la construction et l'exploitation dans l'atelier Pilote de Marcoule de deux installations actives : GULLIVER (1964-1967), où les opérations s'effectuaient dans un creuset graphite chauffé par un four à résistances, et PIVER (1968-1980), utilisant un pot métallique (en Inconel pour résister à la corrosion par le verre fondu) chauffé par induction [27]. A la suite de ces essais, il est apparu que, pour obtenir une capacité de production compatible avec les objectifs industriels fixés, il était préférable d'avoir un procédé continu et de séparer les opérations d'évaporation/calcination, grosses consommatrices d'énergie, de l'opération de vitrification elle-

même. Le CEA a ainsi réorienté ses travaux de R&D vers le développement d'un procédé continu de vitrification en deux étapes (détaillé paragraphe 2.3.2.). Pour réduire la taille du four de fusion, il a également été décidé de retenir le principe de chauffage par induction de la paroi du creuset (métallique) lui-même. Par ailleurs, ce principe permet de désolidariser le creuset (consommable) du système de chauffage qui reste protégé du verre corrosif et de la contamination directe. Le principe du chauffage par induction de la paroi du creuset apporte aussi beaucoup de souplesse d'utilisation, en permettant des arrêts et des redémarrages rapides, sans être contraint par de longues périodes d'attente à chaud comme cela se produit dans les fours céramiques à électrodes [19].

La première installation industrielle de ce type a été la chaîne de vitrification en pot métallique cylindrique de l'AVM (Atelier de Vitrification de Marcoule) (1978-2009) de l'usine de retraitement UP1 pour confiner les déchets issus du traitement des combustibles usés des réacteurs à Uranium naturel.

À l'issue de développements complémentaires[14][19, 28], ce procédé a été implanté dans six chaînes de vitrification des ateliers R7 (de l'usine de traitement UP2-800) et T7 (de l'usine UP3) sur le site de La Hague (AVH), respectivement en 1989 et 1992, où sont traités des combustibles usés à oxyde d'uranium enrichi en uranium 235.

Le procédé de vitrification français des ateliers R7 et T7 a par ailleurs été mis en œuvre en 1992 à Sellafield en Angleterre (Windscale Vitrification Plant) pour la vitrification des déchets de haute activité issus du traitement des combustibles de MAGNOX ainsi que les autres déchets issus de l'usine de retraitement THORP [19].

[14] Pour l'AVM, le calcinateur rotatif à une capacité d'évaporation de 40 L/h et le creuset (cylindrique) peut élaborer 15 kg/h de verre. Pour les six chaînes des ateliers R7 et T7 à La Hague, la conception s'est inspirée de l'expérience AVM, avec une augmentation de capacité unitaire de manière à pouvoir produire 25 kg/h de verre (par chaîne) en routine à partir des solutions de produits de fission provenant du traitement d'un combustible « eau légère » de type UOX1. Pour cela, la capacité du calcinateur a été portée à 60 L/h et le creuset a été agrandi et rendu ovale de manière à optimiser les transferts de chaleur.

2.3.2. Procédé de vitrification en pot métallique chauffé par induction

Dans le procédé continu de calcination-vitrification des effluents liquides de haute activité, actuellement mis en œuvre industriellement à La Hague dans les ateliers R7 et T7, les étapes évaporation-calcination des solutions nitriques sont séparées de l'étape de vitrification (cf. Figure 2).

En amont du calcinateur, les solutions nitriques sont transférées *via* une roue doseuse et mélangées à un adjuvant de calcination, le nitrate d'aluminium, qui est ajouté pour améliorer la calcination [29]. L'emploi d'un adjuvant organique de calcination (le plus souvent du sucre [29]), se décomposant sous l'influence de la température, permet également de faciliter la fragmentation du calcinat tout en limitant la volatilité de certains éléments comme le ruthénium (par réduction de RuO_4 gazeux en RuO_2 solide) [27].

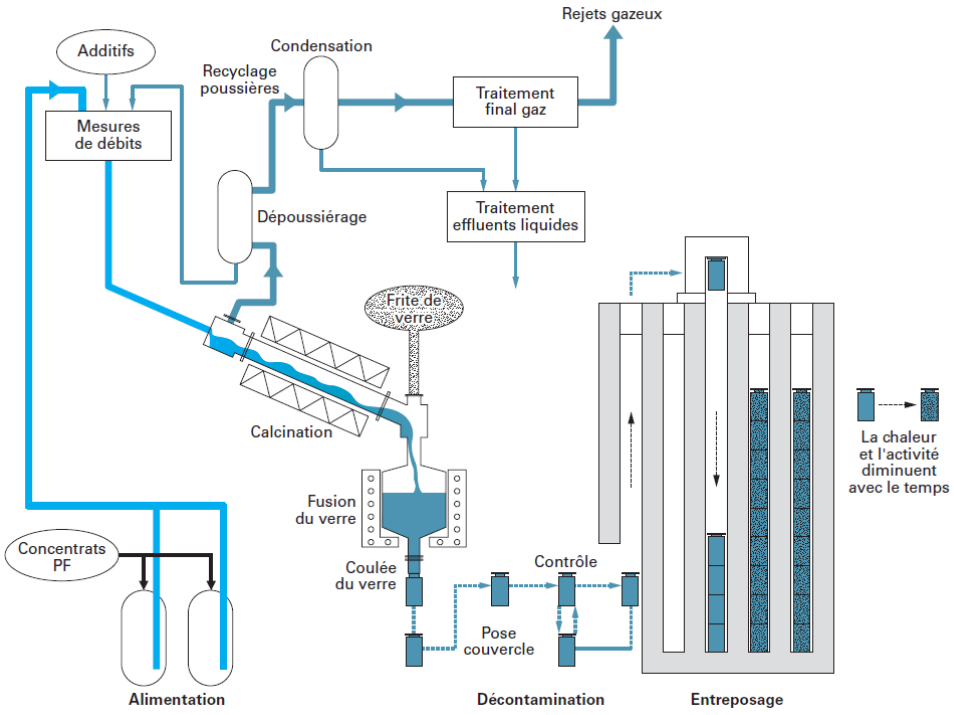


Figure 2 : Principe du procédé français de vitrification en deux étapes calcination – vitrification en creuset chauffé par induction indirecte en usage à La Hague [19].

La transformation de la solution de déchets en verre passe ensuite par trois phases.

Le mélange à traiter est introduit en continu dans l'unité de calcination, constituée d'un tube tournant chauffé par un four à résistances, et soumis à un traitement thermique qui permet :

- L'**évaporation** des solutions liquides entre 100 °C et 150 °C,
- La **calcination**, entre 400 °C et 500 °C, qui décompose une partie des nitrates et les transforme en oxydes.

Ce type de traitement thermique permet de convertir la solution de déchets en une poudre constituée essentiellement d'un mélange d'oxydes, le calcinat.

Le calcinat, tombe en **continu** par gravité, dans un four de fusion constitué d'un pot métallique ovoïde (en alliage base nickel riche en chrome) chauffé classiquement à 1100 °C par induction électromagnétique. Ce four est par ailleurs alimenté de façon **discontinue** en paillettes de « fritte de verre » qui apporte les éléments chimiques indispensables à la formation d'un verre (formateurs de réseau SiO_2 et B_2O_3 notamment). C'est dans ce pot de fusion que les oxydes de la fritte de verre et du calcinat réagissent entre eux à haute température pour former le verre, c'est l'étape de **vitrification**.

Lorsque le verre a été élaboré et affiné (période de l'ordre de 8 h) [19], la fonte verrière est coulée (déclenchée par fusion du bouchon de verre qui obture la buse de coulée) puis solidifiée dans des conteneurs cylindriques en acier inoxydable dits CSD-V (Conteneur Standard de Déchets Vitrifiés) (cf. Figure 3). Le conteneur est rempli par deux coulées de verre de 200 kg chacune. Le verre et son conteneur forment alors le colis.

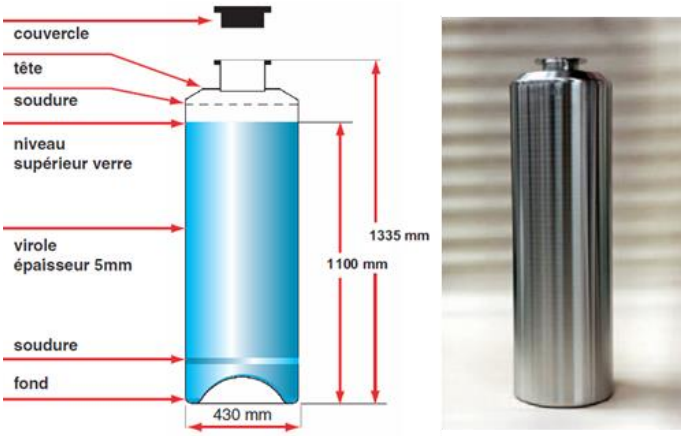


Figure 3 : Conteneur Standard de Déchets Vitrifiés CSD-V [27].

Après un refroidissement d'une durée minimale de 24 heures, le colis est fermé par soudage, décontaminé et entreposé en puits ventilés en attendant d'être définitivement stocké.

Les gaz sortant du calcinateur sont traités dans plusieurs équipements permettant d'arrêter les poussières, qui seront recyclées, de condenser la vapeur d'eau et de recombiner les vapeurs nitreuses. Un des rôles essentiels du traitement des gaz est la récupération des produits de fission entraînés par volatilité, dont les principaux sont Ru, Cs, Te et Se [27].

Cette technologie de vitrification comporte toutefois des limitations. D'une part, la durée de vie des pots métalliques est limitée (de l'ordre de 5000 heures) et constitue une source de déchets secondaires. D'autre part, leur capacité d'élaboration de verre nécessite la présence de plusieurs chaînes

fonctionnant en parallèle. Enfin, le choix de compositions de matrices de confinement se restreint aux verres dont la température d'élaboration n'excède pas 1150 °C pour la tenue de l'alliage métallique constituant le pot de fusion [17]. Aussi, pour dépasser ces limitations, une nouvelle technologie de fusion en « creuset froid » a été mise au point et industrialisée.

2.3.3. Procédé de vitrification en creuset froid

La technologie du creuset froid (cf. Figure 4), a été développée, et démarrée à La Hague en avril 2010. Elle consiste à induire des courants électriques directement dans le verre et non plus dans le creuset métallique, ce qui permet de refroidir ce dernier par circulation d'eau. Le creuset doit alors être le plus transparent possible au champ électromagnétique [30]. Ce procédé présente des avantages majeurs. Tout d'abord, le refroidissement du four de fusion permet la formation d'une fine couche de verre figé d'épaisseur comprise entre 5 et 10 mm [17] appelée « *autocreuset* », qui sépare le verre fondu du métal froid de la paroi. Cet autocreuset protège ainsi le creuset métallique des agressions par le verre fondu et ses vapeurs corrosives et augmente sa durée de vie [19]. Le verre peut alors admettre des éléments corrosifs par rapport au creuset métallique. Ensuite, le chauffage par induction directe dans le bain de verre fondu autorise des températures d'élaboration supérieures à 1200 °C. Cela permet ainsi d'élaborer des verres plus réfractaires et d'augmenter les limites d'incorporation de certains éléments peu solubles à plus basse température.

Ce procédé ouvre ainsi la voie à un accroissement notable de la capacité de production de verre et à la conception de nouvelles matrices de confinement pour une plus grande diversité chimique de déchets tout en minimisant le volume final de déchets vitrifiés.

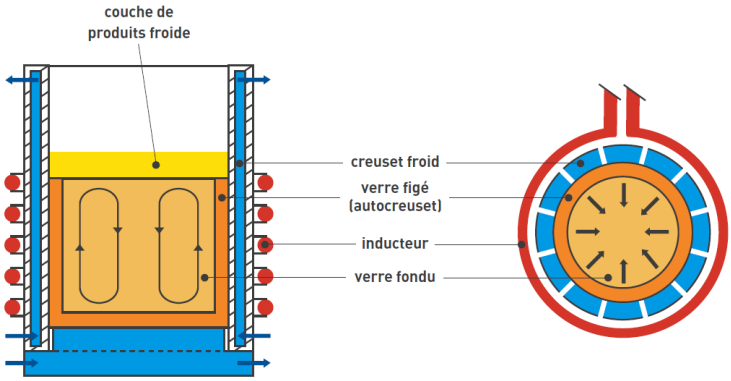


Figure 4 : Principe d'un four d'élaboration de verre par induction direct (creuset froid) [17].

2.3.4. Autres procédés à l'étude

Le CEA étudie et développe, en parallèle aux technologies mises ou à mettre en œuvre industriellement dans les ateliers de l'usine de La Hague, d'autres technologies de vitrification spécifiquement adaptées pour le conditionnement de certains types de déchets ou préparant des évolutions technologiques d'intérêt industriel aux solutions actuelles. Quelques procédés envisagés sont listés ci-dessous :

- L'*alimentation directe* en creuset froid [19], qui consiste en une évolution du procédé « creuset froid » dans lequel l'étape de calcination de la solution à vitrifier a été supprimée. Le gain est notamment la capacité accrue de traitement des flux de solutions à vitrifier. Pour ce faire, le design du creuset froid est adapté pour à la fois évaporer le flux liquide de déchet et vitrifier les résidus minéralisés.
- Le *procédé in-can-melting* dans lequel est réalisé l'apport direct de la solution de déchets à vitrifier dans un creuset chauffé dans un four. Aucune coulée n'est nécessaire dans ce procédé puisque le creuset dans lequel est fondu le verre est partie intégrante du colis final. Ce procédé est compact et particulièrement adapté pour vitrifier des petites quantités de déchets.
- L'*incinération-vitrification* en creuset froid [31] consiste quant à elle à adjoindre des dispositifs d'incinération au sommet d'un creuset froid, tels que des torches à plasma, afin de réaliser la combustion et la minéralisation de flux organiques.

3. Description des étapes d'élaboration d'un verre

3.1. Les mécanismes réactionnels entre fritte de verre et calcinat

Le verre nucléaire de type R7T7 est obtenu par des réactions qui se produisent entre les éléments du calcinat et ceux du réseau vitreux. Ces réactions se localisent à la surface du bain de verre dans une zone appelée « zone réactionnelle » et se produisent au cours de l'élévation de température, de la température de transition vitreuse jusqu'à la température d'élaboration du verre 1100 °C ou 1200 °C en creuset chaud ou froid respectivement. Ces réactions chimiques sont suivies de l'homogénéisation du liquide puis du refroidissement du verre en conteneur.

D'une façon générale, le terme « zone réactionnelle » d'une transformation, défini par Michel Soustelle [32], est la région de l'espace où se déroule cette transformation suivant un mécanisme déterminé. Dans le cas de l'élaboration des verres de conditionnement, la zone réactionnelle considérée est la surface du bain de verre. Cette zone est le siège de transformations à l'état liquide, solide et gazeux. La Figure 5 représente une photographie prise lors d'un essai réalisé au CEA Marcoule sur l'installation prototype évolutif de vitrification (PEV) en conditions volontairement

dégradées (sans agitation). Comme il a été précédemment décrit, les grains de calcinat tombent de façon continue au-dessus du bain de verre liquide. Le four de fusion est par ailleurs alimenté de façon discontinue en paillettes de fritte de verre. L'apport de précurseurs aux températures inférieures à celle du bain de verre entraîne la formation de «zones réactives» à la surface de celui-ci. Une attention toute particulière est ainsi portée au comportement du verre dans ces zones réactives. En effet, c'est dans cette zone réactionnelle, à fort gradient thermique et chimique, constituée d'un mélange instable de fritte de verre et de calcinat que se produisent les réactions de fusion et de transformations des précurseurs en verre final sur le verre fondu.

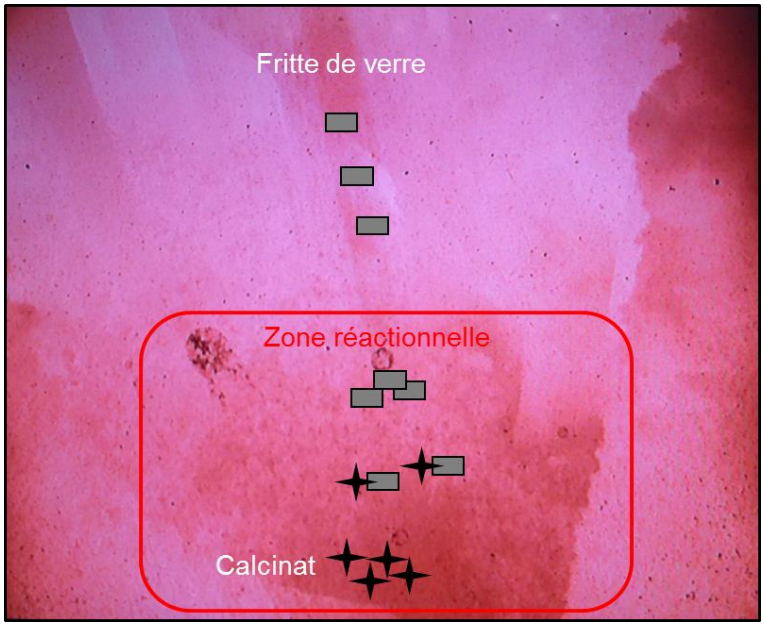


Figure 5 : Photographie prise lors d'un essai de vitrification sur l'installation prototype évolutif de vitrification (PEV) réalisé avec un débit d'alimentation en calcinat important (vue de haut).

L'un des critères majeur étant l'homogénéité du verre final (à une échelle macroscopique et microscopique), des études sur la réactivité chimique à haute température ont été entreprises dans le cadre du développement des verres de type UOx en four par induction indirecte dans le but de comprendre la formation de phases cristallines intermédiaires réactionnelles qui pouvaient influencer l'homogénéité du verre final. Ces travaux menés depuis les années 2000 ont ainsi permis de décrire les différentes transformations entre une fritte de verre et un calcinat nécessaires à l'élaboration d'un liquide homogène à la température d'élaboration puis d'un verre homogène après refroidissement. Ces transformations peuvent se découper en plusieurs étapes successives schématisées dans la Figure 6a et se résumer de la façon suivante [33] :

- Une première étape d'**imprégnation** du calcinat par la fritte de verre conduit à une **sursaturation** locale des éléments du calcinat dans la fritte de verre. Le calcinat peut au préalable avoir cristallisé dans le calcinateur ou dans le four de vitrification,
- Les éléments du calcinat en limite de solubilité dans la fritte de verre (Mo, Zr, Ce, terres rares, Fe, Cr, Zn) conduisent à la **formation de phases cristallines intermédiaires réactionnelles**[15] (cf. morphologie sur la Figure 6b), de type molybdates, silicates de terres rares et calcium de structure apatite, oxydes mixtes de cérium et zirconium ou chromites de structure spinelle,
- La **dissolution** de l'ensemble de ces phases cristallines est ensuite produite grâce à une élévation de la température et l'atteinte de la température de liquidus[16] ou solubilisation de chacune d'elles,
- L'**homogénéisation** des espèces issues de la dissolution des phases cristallines dans le liquide est ensuite réalisée grâce à la dilution créée par l'agitation thermique et mécanique.

[15] Cette notion d'intermédiaires réactionnels est liée au fait que ces composés ne sont présents ni au début ni à la fin de la réaction, ils se forment puis disparaissent au cours du processus réactionnel avant la fin de la réaction. Le calcinat contenant différentes phases issues de la réaction d'une trentaine de nitrates dans le calcinateur et la fritte de verre contenant une dizaine d'oxydes, différents intermédiaires réactionnels peuvent se former en fonction des concentrations et des compositions des déchets.

[16] Température de liquidus : température à laquelle les composés sont dissous dans le verre, elle dépend de la composition du verre.

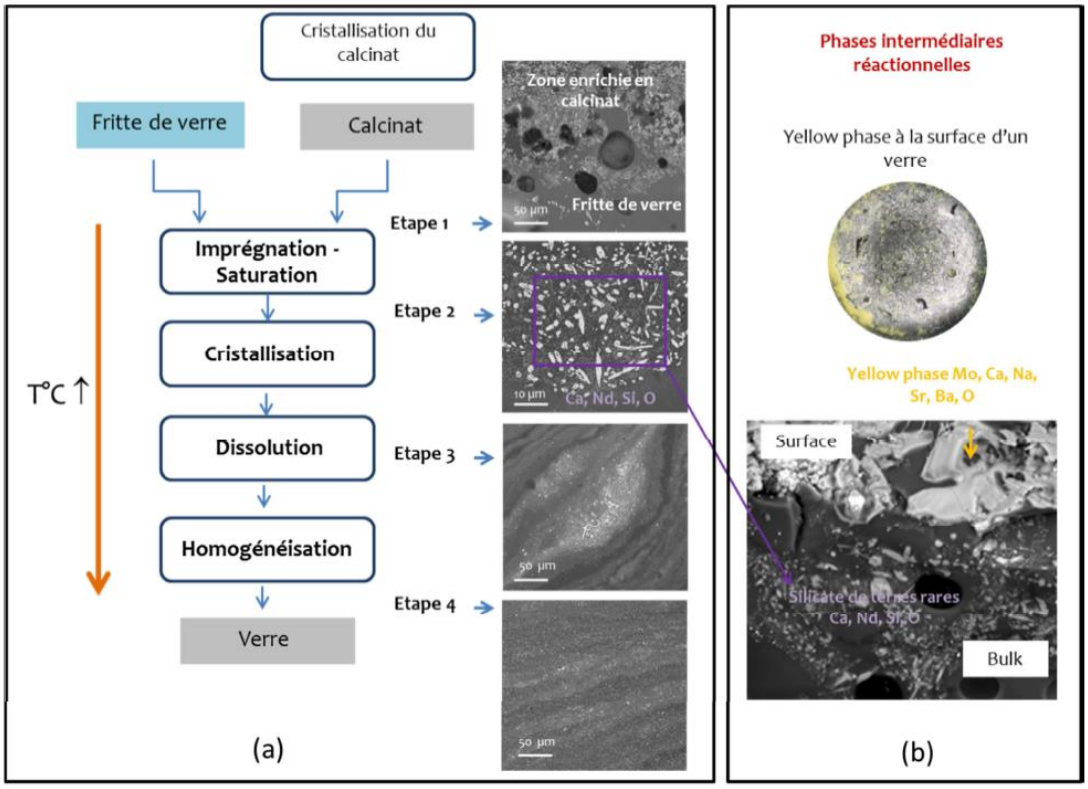


Figure 6 : (a) Mécanisme réactionnel entre fritte de verre et calcinat lors de l'élaboration du verre nucléaire de type R7T7. Observations par MEB de l'homogénéité du verre en fonction du stade d'avancement des réactions. (b) Description des phases intermédiaires réactionnelles de type molybdates (« yellow phase ») et silicates de terres rares observées respectivement à la surface du verre et dans le bulk du verre après refroidissement. (Figure extraite de [34]).

3.2. Les paramètres et processus influençant l'avancement des réactions

Les facteurs liés au procédé de vitrification et aux matériaux eux-mêmes, peuvent influencer les réactions entre précurseurs (cf. Figure 7).

Ces facteurs sont ajustés lors de l'élaboration sur le procédé industriel de vitrification par les paramètres du procédé liés à la technologie du creuset chaud :

- La *température d'élaboration* (1100 °C) est définie pour être un bon compromis entre qualité du verre et bonne tenue du pot de fusion.

- L'*agitation* (par bullage et mécanique) est optimisée pour assurer une bonne homogénéité thermique du bain de verre, assurer la mobilité des phases cristallines ainsi que la dissolution du calcinat dans la fritte de verre.

La *capacité de production* du verre est définie par le cahier des charges de l'industriel. En effet, le four industriel est dimensionné pour permettre l'élaboration à la capacité de production avec un *temps de séjour* suffisant pour obtenir un verre homogène par réaction entre la fritte de verre et le calcinat.

D'autres facteurs sont contrôlés pour des raisons intrinsèques aux précurseurs lors de l'élaboration :

- Pour la *fritte de verre* (qui du point de vue de la dissolution peut être assimilée à un **solvant** dans lequel le calcinat vient se dissoudre) : la composition, la granulométrie, le pouvoir rédox sont spécifiquement étudiés pour chaque type de déchets à vitrifier.

- La *viscosité* de la fonte verrière constitue un paramètre important, dans la mesure où elle influence au premier ordre la faisabilité du verre dans un four. Une viscosité trop basse augmente généralement la vitesse de corrosion des matériaux constitutifs des parois du four. Elle favorise aussi la volatilité des éléments comme le césium par exemple et la sédimentation au fond du pot de fusion des espèces peu solubles ou réfractaires. Une viscosité trop importante peut diminuer la vitesse de dissolution du déchet dans le bain de verre. Elle peut augmenter les temps de coulée et affecter le taux de remplissage d'un conteneur en cas de mauvais nappage[17]. En général, la viscosité recherchée des verres nucléaires est comprise entre 20 et 150 dPa.s à la température d'élaboration [19].

- Pour le *calcinat* (assimilable quant à lui à un **soluté**) : la composition, la granulométrie, le caractère amorphe ou cristallin et le polymorphisme sont des facteurs qui peuvent avoir un impact sur la dissolution du calcinat dans la fritte de verre.

- Le *taux de platinoïdes* est limité car, insolubles dans le verre fondu, ils constituent un frein à la réactivité et peuvent sédimenter en fond de four.

- Le *taux de déchets*, défini par le rapport masse de fritte/masse de verre final (F/V), est limité par la quantité de Produits de Fissions et Actinides (PFA) du domaine spécifié R7T7. Pour le combustible UOX2, la limite est une charge de 18,5 % massiques en PFA [20].

Une variation localisée de l'ensemble de ces facteurs, résumés de façon non exhaustive sur la Figure 7, peut conduire à un ralentissement des cinétiques de réaction voire à un blocage de celles-ci.

[17] Durant toute la phase de remplissage du conteneur, la surface de la fonte verrière coulée est plane.

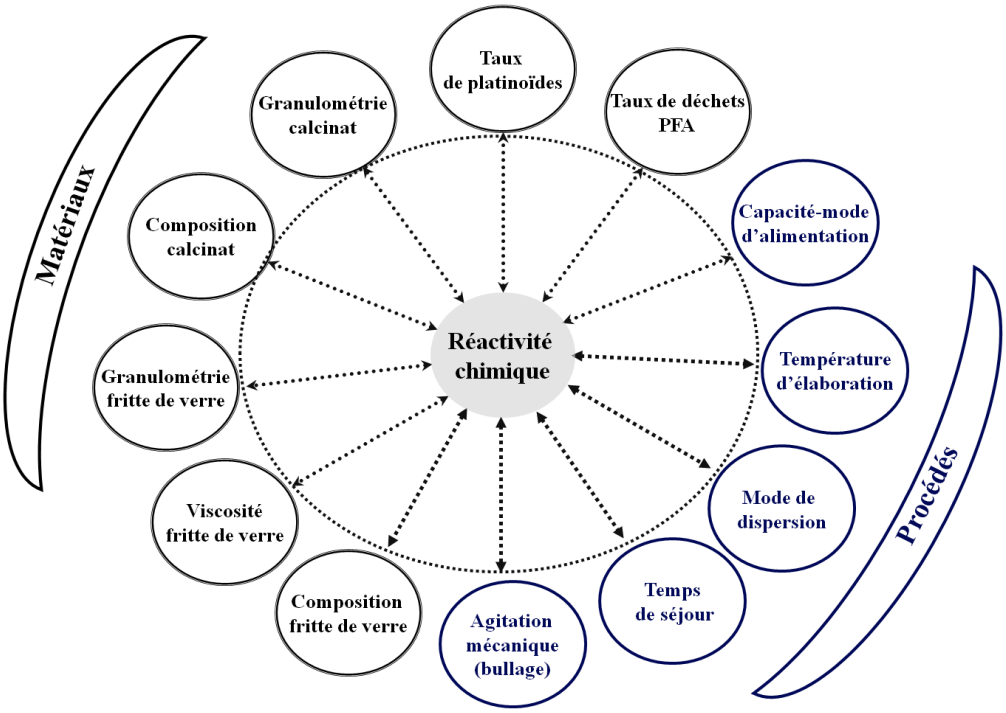


Figure 7 : Ensemble des paramètres influençant la réactivité chimique entre fritte de verre et calcinat lors de l'élaboration en creuset chaud [35].

3.3. Nature des hétérogénéités dans les verres nucléaires

Des hétérogénéités de nature diverses peuvent se former au cours de l'élaboration (hors conditions nominales de fonctionnement) ou du refroidissement du verre nucléaire. Ces phases sont à proscrire car elles peuvent avoir un impact sur le comportement à long terme du verre. Les principaux éléments (qui peuvent être apportés par le déchet et/ou par la fritte de verre) à l'origine d'hétérogénéités dans les verres de conditionnement sont rappelés ici.

- **Aluminium**

Des quantités importantes de cet élément augmentent la température d'élaboration du verre et conduisent alors à limiter le taux de charge en déchet afin de ne pas dégrader les propriétés de conditionnement de ce verre (teneur en alumine Al_2O_3 limitée à environ 15 % en masse). En effet, les recherches menées sur les verres de déchets nucléaires (borosilicates de sodium) ont montré que des déchets à fortes concentrations en Na_2O et Al_2O_3 [36, 37] conduisent à des verres de confinement particulièrement enclins à la précipitation de néphéline $NaAlSiO_4$ même s'ils sont formulés à l'extérieur des domaines de stabilité de cette phase [36]. Pierce et *al.* [38] mettent également en évidence l'apparition de cette phase cristalline au sein du mélange vitrifiable, juste après la dissolution de la boehmite AlO(OH) ou de la gibbsite $Al(OH)_3$ à 500 °C. La formation de la néphéline nécessite 3 moles d'oxydes formateurs de réseau (Al_2O_3 et $2SiO_2$) par mole de Na_2O. Sa précipitation peut alors

entraîner une détérioration importante de la durabilité chimique du verre, amenant ainsi de nombreux travaux à déterminer les facteurs pouvant limiter sa formation et à entrevoir les moyens de détection. Ces phases, possédant un indice de réfraction très proche de celui de la matrice vitreuse, sont souvent indétectables en microscopie optique car la nuance de contraste est insuffisante. Elles sont également difficilement détectées par DRX dans le cas de faible concentration. Li *et al.* [36] ont alors montré que la néphéline peut être mise en évidence par spectroscopie Raman, grâce à une bande présente à 850 cm^{-1}. L'intensité de cette bande, fonction de la concentration des cristaux, peut être utilisée comme une mesure de la cristallisation de la néphéline dans le verre.

- **Éléments de la première série de transition : fer, nickel, chrome**

Le fer multivalent (Fe^{II}/Fe^{III}) peut être ajouté à la fritte, sous forme réduite, pour contrôler le potentiel rédox du verre (limitation du risque de moussage du bain de verre, impact bénéfique sur les espèces réductibles comme le ruthénium). Le fer et le nickel peuvent être également utilisés pour leur propriété de coloration du verre afin de maîtriser la dissipation thermique au cours de l'élaboration. Par conséquent, ils abaissent la conductivité thermique de la fonte et contribuent ainsi à homogénéiser les gradients de température et à faciliter le pilotage du procédé. Bien qu'ils soient présents en faibles quantités dans les solutions à vitrifier (produits issus de la corrosion des composants métalliques du procédé), la présence simultanée du fer, du nickel et du chrome peut favoriser la formation d'intermédiaires réactionnels en conditions d'élaboration, sous forme de chromites $(Fe^{II},Ni^{II})(Cr^{III},Fe^{III})_2O_4$.

- **Zirconium**

Cet élément provient de différentes sources : solution de produits de fission, fines de cisaillage et fritte de verre. À forte teneur, il a tendance à précipiter sous forme de zircone (ZrO_2) ou de zircon ($ZrSiO_4$).

- **Platinoïdes**

Les platinoïdes présents dans la solution de produits de fission, sous forme soluble ou insoluble, se retrouvent finement dispersés dans le verre sous forme de particules d'alliages métalliques complexes à base de Pd–Rh–Te et d'oxyde RuO_2 de tailles micrométriques (cf. Figure 8) [19, 39]. Ces platinoïdes n'ont pas d'influence sur la durabilité chimique des verres. En revanche, de par leur nature (métallique ou oxyde) et leur morphologie (sphérique, polyédrique et aciculaire), ils modifient le comportement rhéologique (les fontes verrières n'ont plus un comportement newtonien mais pseudo-plastique) et augmentent la viscosité des fontes verrières. Ils diminuent notamment la réactivité chimique entre la fritte de verre et le calcinat avec pour conséquence la diminution des cinétiques réactionnelles et un accroissement du risque de formation d'intermédiaire réactionnels et de rétention dans les fours de vitrification. Ils sont également susceptibles de sédimenter dans le pot de fusion ce qui peut engendrer

des problèmes non négligeables lors de la coulée en conteneur industriel (dus à la forte augmentation de la viscosité) [40]. Ils peuvent modifier en outre la conductivité électrique des verres ainsi que le potentiel rédox du verre final.

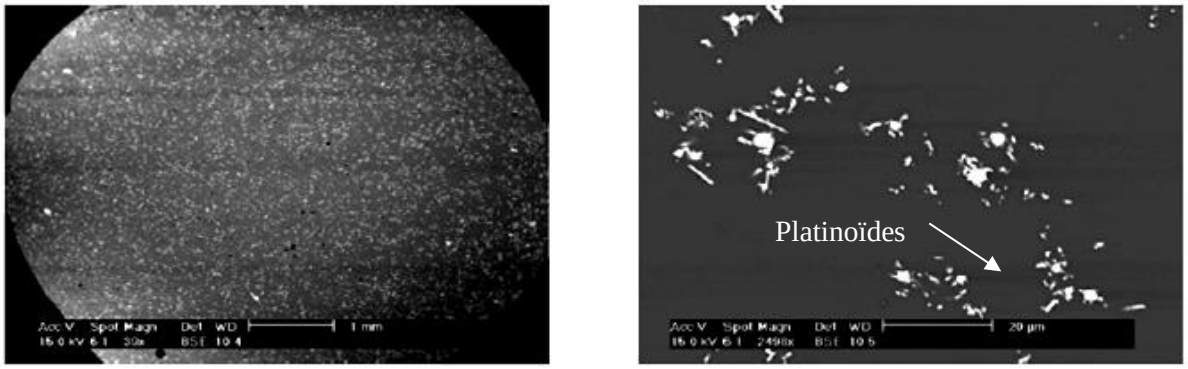


Figure 8 : Image MEB du verre final après homogénéisation (a) vue générale et (b) vue de détail. Les petites particules à fort contraste électronique sont des composés de type Pd-Te (forme sphérique) et RuO_2 (forme en aiguille) [19].

- **Terres rares et actinides**

Les terres rares peuvent conduire à la formation d'intermédiaires réactionnels de type apatites silicatées riches en terres rares ($Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$) (cf. Figure 9) au cours du processus d'élaboration des verres complexes [18, 41, 42]. En particulier le néodyme, qui conduit à la formation d'apatites très stables comparativement à d'autres terres rares (La, Eu, Gd, Pr…) [41]. Liée aux processus chimiques réactifs et à la cinétique chimique mis en jeu entre la fritte de verre et le calcinat complexe, l'incorporation effective des terres rares devient limitée. L'augmentation de la température (creuset chaud à creuset froid) favorable à l'avancement des réactions peut repousser cette limite d'incorporation. Des phases de type silicates de terres rares peuvent également se former par dévitrification lors du refroidissement du verre en conteneur. Dans le cadre d'étude sur la cristallisation au sein de l'auto-creuset, Delattre [43] a évalué l'impact de l'application de gradients thermiques sur des verres de type R7T7 et mis en évidence la cristallisation de silicates de terre rare de structure apatitique dans la gamme de température (660 °C – 900 °C).

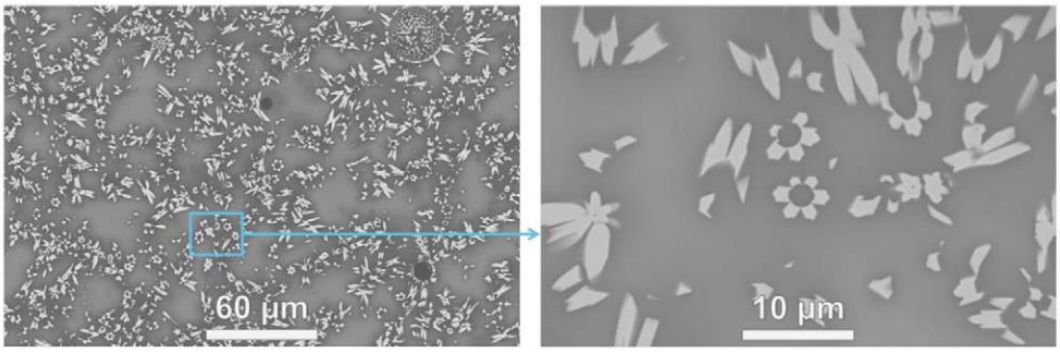


Figure 9 : Cliché MEB mettant en évidence la cristallisation de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dans un verre simplifié appartenant au système SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO-Nd_2O_3 après un traitement thermique de 15 minutes à 800 °C [44].

- **Oxyde de molybdène**

Parmi les éléments présents dans les solutions de produits de fission, le molybdène peut présenter des difficultés d'intégration dans le réseau. L'oxyde de molybdène a une limite d'incorporation dans les verres borosilicatés de l'ordre de 1 % molaire à 1100 °C [45-47] (de 1 % à 2,5 % massiques de MoO_3 en fonction des compositions et des conditions de réactivité chimique). Lorsque le verre contient une concentration en MoO_3 supérieure à cette limite, une séparation de phase liquide-liquide macroscopique a lieu au cours de l'élaboration et conduit à la cristallisation d'une phase jaune (« **yellow phase** ») au refroidissement [48, 49] (cf. Figure 10). La problématique du molybdène (élément central de ce travail de thèse) est développée plus largement dans la partie suivante.

Figure 10 : Photographie d'un verre de type R7T7 à taux de charge élevé en MoO_3 (3 % massiques) élaboré en laboratoire et refroidi par coulée sur plaque. La « yellow phase » est observée à la surface du verre [50].

4. La problématique du molybdène dans les verres nucléaires

Dans le cas du combustible UOX usé, l'oxyde de molybdène présent dans les solutions de déchets provient uniquement de la fission nucléaire. Comme nous l'avons vu précédemment, la matrice de référence dédiée au conditionnement de ces solutions est le verre R7T7. Il contient 2,2 % massiques d'oxyde de molybdène pour une teneur de 18,5 % massiques en PFA.

Dans les conditions nominales d'élaboration du verre, aucune phase cristalline n'est observée dans ces verres à l'exception des platinoïdes. Néanmoins, pour des teneurs élevées en MoO_3 (supérieures à 2,5 % massiques) ou en cas de conditions non optimales de réactivité[18], une séparation de phase liquide-liquide macroscopique d'une phase majoritaire borosilicatée appauvrie en oxyde de molybdène et d'une phase molybdique enrichie en alcalins et alcalino-terreux a lieu conduisant à la formation de la « yellow phase ». Cette phase est présente en surface et à l'intérieur (inclusions) du verre de conditionnement.

4.1. Composition de la phase molybdique (« yellow phase »)

La « yellow phase » est un composé liquide à haute température et solide de couleur jaune après refroidissement. Elle est constituée d'un ensemble complexe de phases cristallines enrichies en molybdates d'alcalins et d'alcalino-terreux et doit sa couleur jaune caractéristique à la présence d'ions Cr^{6+} (sous forme de chromates : CrO_4^{2-}) dans ces phases [45]. Des travaux récents confirment cette observation en montrant que le chrome peut se substituer au molybdène et engendrer la formation de phases cristallines mixtes de type Cs_2CrO_4 ou $Cs_3Na(Mo_xCr_yO_4)$ [51]. La composition des phases molybdiques formées est très variable et est corrélée à la nature physico-chimique de la fritte de verre et du déchet (leur forme -solide ou liquide-, leur composition) et notamment à la nature des alcalins et alcalino-terreux qui les composent. Ainsi la « yellow phase » peut contenir des molybdates d'alcalins et d'alcalino-terreux simples ou mixtes issus uniquement du déchet à partir des éléments Na, Cs, Ba et Sr (Na_2MoO_4, $NaCsMoO_4$, $Cs_3NaMo_2O_8$, $Ba_xSr_yMoO_4$) et également des molybdates dont les alcalins/alcalino-terreux proviennent à la fois du déchet et de la fritte de verre (Na, Li, Ca…), témoignant de la réactivité entre les deux précurseurs. C'est le cas par exemple des molybdates $CaMoO_4$, $Ca_xSr_yMoO_4$ et $CsLiMoO_4$. Ces observations valent pour le verre R7T7 en France [52, 53]. Néanmoins, des travaux portant sur d'autres verres nucléaires internationaux – Magnox pour le

[18] Les conditions de réactivité entre le calcinat et la frtte de verre peuvent dépendre de paramètres propres aux précurseurs (composition, granulométrie, rapport fritte/calcinat…) ou au procédé de vitrification (température, agitation, temps de séjour dans le four…).

Royaume-Uni ou encore HLW pour le Japon [54-56] – montrent aussi que la « yellow phase » résulte de réactions entre la fritte de verre et le déchet solide (Royaume-Uni) ou liquide (Japon). La complexité des phases molybdates, mixtes contenant des éléments mono-(alcalins), bi-(alcalinoterreux) ou tri-valents (terres rares) provient de l'aptitude des molybdates à former des phases de structure scheelite de type $AB(MoO_4)_2$ ($A = +1$, $B=+3$) et $AB_2C(MoO_4)_4$ ($A = +1$, $B=+2$, $C = +3$).

4.2. Impacts de la phase molybdique sur le verre et sur le procédé de vitrification

Même si ces phases molybdiques sont quantitativement mineures, ce phénomène de séparation de phase macroscopique n'est pas souhaité.

A l'état liquide, la « yellow phase » accroit, de par sa forte alcalinité, la corrosion des alliages (inconel) et céramiques (réfractaires du four) constitutifs du creuset chaud [57, 58].

A l'état solide, cette séparation de phase macroscopique conduit à la formation d'un verre non homogène macroscopiquement avec des hétérogénéités de compositions et des surconcentrations d'activités liées à la présence de césium et strontium. En outre, la « yellow phase » présente une forte solubilité dans l'eau, notamment vis-à-vis des molybdates d'alcalins qu'elle contient [49, 59, 60], ce qui peut être dommageable par rapport au comportement à long terme des verres de confinement en stockage géologique.

5. Conclusion – Résumé

Ce chapitre relatif au contexte de notre étude a traité de la gestion française actuelle des déchets nucléaires et notamment de celle des produits de fission et actinides mineurs (PFA) qui constituent les déchets de Haute Activité. Les matrices vitreuses, de par leur caractère amorphe, s'avèrent être des matériaux particulièrement adaptés pour le conditionnement de ce type de déchets. Le verre R7T7 a ainsi été mis au point en France, et peut accepter une teneur maximale de 18,5 % massiques en PFA.

Certains éléments issus du déchet, notamment le molybdène, présentent une faible solubilité dans ce verre et peuvent conduire en cas de défaut de réactivité dans des conditions dégradées de fonctionnement ou d'augmentation du taux de déchet à la présence d'hétérogénéités dans les verres.

En effet, pour des teneurs supérieures à 1% molaire (de 1 % à 2,5 % massiques de MoO_3 en fonction des compositions et des conditions de réactivité chimique), une séparation de phase liquide-liquide macroscopique a lieu au cours de l'élaboration et conduit à la cristallisation d'une phase molybdique appelée « yellow phase » au refroidissement. Cette phase, composée de molybdates d'alcalins (particulièrement hydrosolubles) et d'alcalino-terreux, n'est pas souhaitée car elle peut avoir un impact sur la qualité du verre de conditionnement et en particulier sur son comportement à long terme vis-à-vis de l'altération.

Il est donc important de comprendre l'origine de ce phénomène. Ainsi, nous nous proposons d'expliquer plus en détail dans le *Chapitre 2,* l'environnement du molybdène dans les verres alumino-borosilicatés ainsi que les mécanismes à l'origine de la séparation de phase.

6. Références bibliographiques

1. Teillac, J., *Les déchets nucléaires*. Collection Que sais-je?, PUF ed. 1998. 127.
2. Site internet de l'Autorité de Sûreté Nucléaire, http://www.asn.fr/Informer/Dossiers/La-gestion-des-dechets-radioactifs, mis à jour le 25 juillet 2016.
3. Site internet de l'ANDRA, http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-dechets-radioactifs/qu-est-ce-qu-un-dechet-radioactif-r-8.html mis à jour le 30 juillet 2015.
4. Rigny, P., B. Bonin, and J.-M. Gras, *Les déchets nucléaires et leur gestion.* L'Actualité Chimique, 2010. **346**.
5. ANDRA, Inventaire national 2012 des matières et déchets radioactifs, 2012.
6. Donald I.W., Metcalfe B.L, and Taylor R.N.J., *The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses.* Journal of Materials Science, 1997. **32**: p. 5851-5887.
7. Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 parue au journal officiel le 1er janvier 1992 relatif aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs.
8. Loi n°2006-686 parue au journal officiel du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire.
9. Loi n°2006-739 parue au journal officiel du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.
10. ANDRA, *Stockage réversible profond.* Option de conception de stockage en formation géologique profonde, Jalon, 2009.
11. Atkins, M. and F.P. Glasser, *Cementitious Materials in Radioactive Waste Management Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization.* Waste Management, 1992. **12**(2): p. 105-131.
12. Chartier, D., et al., *Les bitumes*, in *Le conditionnement des déchets nucléaires*. 2008, Le Moniteur: Paris. p. 91.
13. Alexandre, D., *Conditionnement des déchets nucléaires*, in *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*. 1997: Les Editions de Physique, Les Ulis. p. 181.
14. Dinh, B., P. Baron, and J. Duhamet, *Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX*, in *Le traitement-recyclage du combustible usé*. 2008, Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, Le Moniteur: Paris. p. 55.
15. Boullis, B., *Retraitement et séparation des radionucléides à vie longue*, in *Les déchets nucléaires : un dossier scientifique*. 1997, Les Editions de Physiques, Les Ulis. p. 69.
16. Leconte, P., *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires* Clefs CEA, 2002: p. 46.
17. Boën, R., *L'élaboration des verres nucléaires en creuset froid.* Clefs CEA, 2010. **59**.
18. Bardez, I., *Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2004.

19. Advocat, T., J.L. Dussossoy, and V. Petitjean, *Vitrification des déchets radioactifs. Référence BN3664.* Les Techniques de l'Ingénieur, 2008: p. 1-24.

20. Poinssot, C. and S. Gin, *Long-term Behavior Science: The cornerstone approach for reliably assessing the long-term performance of nuclear waste.* Journal of Nuclear Materials, 2012. **420**(1-3): p. 182-192.

21. Orlhac, X., *Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme.* Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, 1999.

22. Frugier, P., et al., *SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model.* Journal of Nuclear Materials, 2008. **380**(1-3): p. 8-21.

23. Jollivet, P., S. Gin, and S. Schumacher, *Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater.* Chemical Geology, 2012. **330**: p. 207-217.

24. Peuget, S., et al., *Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass.* Journal of Nuclear Materials, 2006. **354**(1-3): p. 1-13.

25. Peuget, S., et al., *Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass.* Journal of Nuclear Materials, 2007. **362**(2-3): p. 474-479.

26. Deschanels, X., et al., *Plutonium solubility and self-irradiation effects in borosilicate glass.* Progress in Nuclear Energy, 2007. **49**(8): p. 623-634.

27. Boën, R., *Le colis de verre et les procédés d'élaboration*, in *Le conditionnement des déchets nucléaires*. 2008, Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, Le Moniteur: Paris. p. 27.

28. Heurtin, J. and J.L. Mazoyer, *Chauffage par effet Joule.* Techniques de l'Ingénieur [D-824-3], 1984.

29. Ledoux, A. and J.F. Hollebecque, *Procédé de traitement d'un effluent liquide aqueux nitrique par calcination et vitrification.* Brevet WO2010076287 A3, 2010.

30. Boën, R., *La vitrification en creuset froid*, in *Le conditionnement des déchets nucléaires*. 2008, Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, Le Moniteur: Paris. p. 67.

31. Lemont, F. and C. Girold, *Apport du plasma pour le traitement des déchets par incinération/ vitrification. Le procédé Shiva*, in *Le conditionnement des déchets nucléaires*. 2008, Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, Le Moniteur: Paris. p. 104.

32. Soustelle, M., *Cinétique hétérogène 1 : modélisation des mécanismes*. 2006: Lavoisier, Paris.

33. Dussossoy, J.L., S. Schuller, and T. Advocat, *The formulation of new high level glasses with an increased waste loading charge.* Proceedings ICG 2007, Strasbourg, France., 2007.

34. Schuller, S., *Elaboration des verres nucléaires. Dossier de synthèse présenté pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherches, Université de Montpellier II.* 2014.

35. Monteiro, A., *Étude des mécanismes de réactivité chimique des précurseurs lors de l'élaboration d'un verre de confinement de déchet de haute activité : de l'expérimentation à la modélisation*. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, 2012.

36. Li, H., et al., *Effects of Al_2O_3, B_2O_3, Na_2O, and SiO_2 on nepheline formation in borosilicate glasses: chemical and physical correlations.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **331**(1-3): p. 202-216.

37. Besmann, T.M., K.E. Spear, and E.C. Beahm, *Assessment of Nepheline Precipitation in Nuclear Waste Glass Via Thermochemical Modeling.* MRS Proceedings, 1999. **608, 715**.

38. Pierce, D.A., et al., *Effect of alumina source on ease of melting of glass batch.* Journal of Applied Glass Science.

39. Boucetta, H., *Mécanismes de cristallisation du dioxyde de ruthénium lors de la vitrification des déchets de haute activité.* Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, 2012.

40. Mitamura, H., et al., *Segregation of the elements of the platinum group in a simulated high-level waste glass.* Nuclear and Chemical Waste Management, 1983. **4**: p. 245-251.

41. Quintas, A., *Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare.* Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, 2007.

42. Gasnier, E., *Etude structurale et propriétés des verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs.* Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2013.

43. Delattre, O., *Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid.* Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2013.

44. Nicoleau, E., et al., *Rare-earth silicate crystallization in borosilicate glasses: Effect on structural and chemical durability properties.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2016. **438**: p. 37-48.

45. Lutze, W. and R.C. Ewing, Radioactive waste forms for the future. North-Holland., 1988.

46. Horneber, A. and B.L. Camara, W., *Investigation on the oxidation state and the behaviour of molybdenum in silicate glass.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1982. **11**: p. 279-288.

47. Short, R.J., R.J. Hand, and N.C. Hyatt, *Molybdenum in Nuclear Waste Glasses-Incorporation and Redox State.* Materials Research Society Symposium Proceedings 2003. **757**: p. 141-146.

48. Magnin, M., *Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2009.

49. Le Grand, M., *Les platinoïdes et le molybdène dans des verres d'intérêt nucléaire - Etude structurale.* Thèse de doctorat de l'Université Paris 7, 1999.

50. Gosse, S., et al., *A Thermodynamic Approach to predict the Metallic and Oxide Phases Precipitations in Nuclear Waste Glass Melts,* in *2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior,* F. Angeli, et al., Editors. 2014. p. 79-86.

51. Greer, B.J. and S. Kroeker, *Characterisation of heterogeneous molybdate and chromate phase assemblages in model nuclear waste glasses by multinuclear magnetic resonance spectroscopy.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2012. **14**(20): p. 7375-7383.

52. Grandjean, A. and Y. Limoge, *Diffusion study in NixZr1-x amorphous metallic alloys.* Acta Materialia, 1997. **45**(4): p. 1585-1598.

53. Schuller, S., E. Boué, and E. Régnier, *Current state of knowledge of yellow phase in HLW glasses.* GOMD-DGG, Miami 2015.

54. Hand, R.J., et al., *Molybdenum in glasses containing vitrified nuclear waste.* Glass Technology, 2005. **46**(2): p. 121.

55. Pegg, I.L., Gan, H., Matlack, K.S., Endo, Y., Fukui, T., Ohashi, A., Joseph, I., et Bowan, B.W., *Mitigation of Yellow Phase Formation at the Rokkasho HLW Vitrification Facility* . WM-2010 Conference , March 7-11, Phoenix. 2010.

56. Short, R., *Phase Separation and Crystallisation in UK HLW Vitrified Products.* Procedia Materials Science, 2014. **7**: p. 93-100.

57. Short, R.J., et al., *Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions.* Journal of Nuclear Materials, 2005. **340**(2–3): p. 179-186.

58. Sengupta, P., J. Mittra, and G.B. Kale, *Interaction between borosilicate melt and Inconel.* J. Nucl. Mater., 2006. **350**(1): p. 66-73.

59. Pannetier, G., et al., *Compléments au nouveau traité de chimie minérale : molybdène*. 1976: Masson, Paris.

60. Schiewer, E., H. Rabe, and S. Weisenburger, *The materials balance-scientific fundamentals for the quality assurance of vitrified waste.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1982. **11**: p. 289-297.

CHAPITRE 2

ETAT DE L'ART

Parmi tous les types de verres existants (métalliques, oxydes, halogénures, chalcogénures, organiques), les verres développés et industrialisés pour le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité sont issus de la famille des verres alumino-borosilicate de sodium. Nous dressons ici un état de l'art sur la structure de ces verres et leur capacité à intégrer un grand nombre d'éléments ainsi que leur limitation. Les différents oxydes (formateurs, modificateurs, intermédiaires) nécessaires à la formation des verres nucléaires ainsi que leurs rôles dans le réseau vitreux sont détaillés. Nous développons ensuite le cas de l'incorporation de l'oxyde de molybdène, qui présente une faible solubilité dans le réseau vitreux borosilicaté, en se basant sur des résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X, XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Au-delà de sa limite de solubilité, l'oxyde de molybdène peut générer un phénomène de séparation de phase liquide-liquide. Ce phénomène est précurseur de la cristallisation de molybdates alcalins ou alcalino-terreux au cours du refroidissement de la fonte. Nous apportons des éléments de compréhension sur les mécanismes à l'origine d'une séparation de phase (ou démixtion) du point de vue thermodynamique. De plus, les caractéristiques (structure, propriétés physico-chimiques…) des principales phases cristallines de type molybdates (Na_2MoO_4 et $CaMoO_4$) susceptibles de se former dans ce travail de thèse sont présentées en apportant des éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension des études et des caractérisations menées dans ce travail. Enfin, des notions de base sur la modélisation et la cinétique des réactions qui se produisent lors de l'élaboration des verres alumino-borosilicatés sont exposées. Des liens entre des lois simples rattachées à la dissolution des solides dans les solutions aqueuses et les modèles développés dans le cas des verres sont tout d'abord exposés. Ensuite, les modélisations associées à des résultats expérimentaux référencés dans la littérature, en particulier par une équipe américaine du Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), concernant la dissolution des cristaux dans les verres nucléaires, sont décrites.

1. Les verres borosilicates de sodium – Notions structurales

1.1. Rôle des différents oxydes constitutifs du verre

De façon générale, d'un point de vue structural, les oxydes contenus dans les verres sont classés suivant leur fonction à l'intérieur du réseau. Il existe [1]:

- les **formateurs de réseau**, qui forment le réseau du verre. On dit qu'ils polymérisent le réseau. Les principaux sont SiO_2 et B_2O_3. Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4) comme SiO_4, BO_3 et BO_4 et sont reliés par leurs sommets pour former le réseau. Dans un verre composé uniquement d'oxydes formateurs de réseau, tous les oxygènes sont pontants (c'est-à-dire liés à deux cations formateurs).

Ces oxydes ont la particularité de pouvoir former un verre à eux seuls s'ils respectent les 4 règles énoncées par Zachariasen [2] qui portent sur la coordinence du cation et sur la répartition et l'organisation spatiale des atomes d'oxygène, à savoir :

(i) Les oxygènes entourant un cation forment un polyèdre qui ne doit comporter qu'un petit nombre d'atomes (3 ou 4)

(ii) Aucun oxygène ne peut être lié à plus de deux cations

(iii) Les polyèdres ont en commun un sommet mais jamais des arêtes ou des faces

(iv) Chaque polyèdre partage au moins trois sommets avec ses voisins.

La Figure 11 montre le schéma de Zachariasen pour un oxyde A_2O_3. Il s'agit ici d'un réseau réticulé en deux directions et pourrait représenter B_2O_3. Il est à noter que pour SiO_2 les triangles d'oxygènes représentent les tétraèdres SiO_4 et le réseau est ainsi réticulé en trois dimensions. On peut l'imaginer alors bien plus rigide, ce qui explique le fait qu'à une température fixe à l'état du liquide la viscosité de B_2O_3 est largement plus basse que celle de SiO_2.

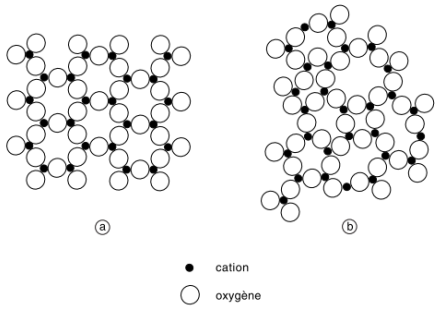


Figure 11 : Représentation de la structure d'un oxyde A_2O_3. (a) : à l'état cristallin ; (b) : à l'état vitreux (réseau aléatoire continu)[3].

- les **modificateurs de réseau** sont des éléments qui ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Il s'agit principalement d'oxydes alcalins (Li_2O, Na_2O, K_2O et Cs_2O) et des alcalino-terreux (MgO, CaO et BaO). Ils peuvent avoir deux rôles distincts, celui de modificateur de réseau au sens strict et/ou celui de compensateur de charge. Les modificateurs de réseau au sens strict cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux, provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les oxygènes pontants en oxygènes non-pontants (c'est-à-dire liés à un seul formateur de réseau). Ceci se traduit par une diminution du point de fusion et de la viscosité du verre. Cet effet est toujours bien plus prononcé dans le cas des oxydes alcalins que dans celui des oxydes alcalino-terreux [4]. La Figure 12 montre la formation d'une paire d'oxygènes non-pontants par introduction de Na_2O dans un verre de silice selon la relation schématique :

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + Na\text{-}O\text{-}Na \rightarrow (\equiv Si\text{-}O^{-},Na^{+}) + (Na^{+},^{-}O\text{-}Si\equiv)$$

Les compensateurs de charge, quant à eux, compensent une charge négative sur un polyèdre formateur de réseau, par exemple $[BO_4]^-$, lui permettant d'être stable dans cette configuration.

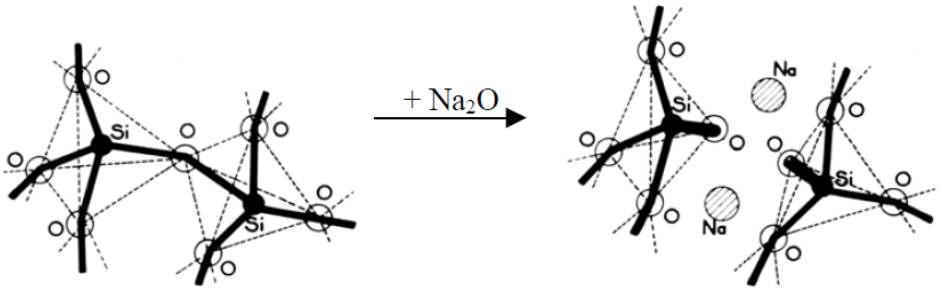


Figure 12 : Formation d'une paire d'oxygènes non-pontants par introduction d'une molécule de Na_2O dans un verre de silice [1].

- les oxydes dits **intermédiaires** qui sont reliés au réseau vitreux mais n'assurent pas une réticulation forte de celui-ci. Ils ont un comportement différent suivant la composition : soit ils s'insèrent dans le réseau vitreux tels des oxydes formateurs, soit ils se comportent en tant que modificateurs. C'est typiquement le cas de Al_2O_3 comme nous le verrons par la suite.

1.2. Les systèmes silicatés

1.2.1. Système SiO_2-M_2O (ou M'O)

1.2.1.1. Rôle des ions modificateurs

La silice SiO_2 est un oxyde formateur de réseau c'est-à-dire qu'elle peut former à elle-seule un réseau vitreux. Ce réseau est constitué de tétraèdres SiO_4, reliés entre eux par leurs sommets et qui

forment des anneaux contenant en moyenne six unités tétraédriques. Les atomes d'oxygène sont tous pontants (désignés aussi par la notation BO pour *Bridging Oxygen*) et le réseau est totalement polymérisé [5], c'est-à-dire uniquement constitué d'entités SiO_4 Q^4 où Q^4 signifie qu'un tétraèdre est relié par une liaison à caractère covalent à quatre autres tétraèdres de silicium par le biais d'oxygènes pontants [6]. L'ajout d'ions alcalins M (Na^+, K^+, Li^+,…) ou alcalino-terreux M' (Ca^{2+}, Mg^{2+}…) dans le réseau de silice pure se traduit par la formation de liaisons ioniques entre ces ions, dits « modificateurs » (localisés dans les sites interstitiels du réseau) et les atomes d'oxygène du réseau. Les liaisons Si-O-Si vont donc être coupées et remplacées par des liaisons $Si\text{-}O^-$: des oxygènes qui étaient pontants deviennent alors non pontants (appelés aussi NBO pour *Non Bridging Oxygen*). Le réseau est alors constitué d'entités structurales partiellement connectées et décrites sous forme par la notation Q^n où n représente le nombre d'oxygènes pontants autour d'un formateur de réseau. Plus le taux d'ions modificateurs augmente, plus le nombre de NBO formés par unités SiO_4 Q^n croît et le réseau se dépolymérise petit à petit, ce qui se traduit en termes de propriétés par un abaissement de la viscosité à température fixe. La RMN du silicium ^{29}Si est couramment utilisée pour quantifier ces différentes unités Q^n, le déplacement chimique du silicium étant particulièrement sensible aux nombres de NBO par tétraèdre SiO_4 [7] : plus il y a de NBO, et plus le déplacement chimique évolue vers les valeurs moins négatives (Figure 13).

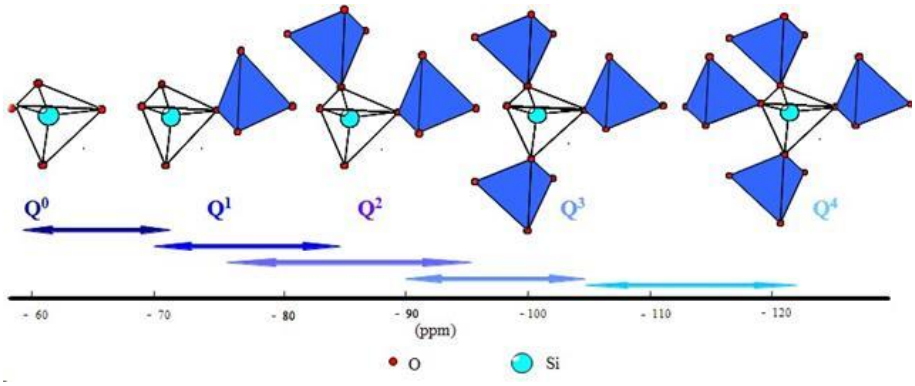


Figure 13 : Représentation des différentes configurations structurales Q^n ainsi que leur gamme de déplacements chimiques associée (en ppm).

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

Grâce à la RMN ^{29}Si, des courbes de distribution des différentes unités Q^n en fonction de la teneur en ions alcalins ont pu être établies dans des verres binaires SiO_2-M_2O (M=Li, Na, K) par Maekawa *et al*. (cf. Figure 14) [8]. Les travaux de ces auteurs ont montré que pour une même concentration en oxyde alcalin M_2O, la distribution des unités Q^n pouvait varier selon la nature de l'ion alcalin introduit dans le verre. Cet effet peut être interprété en terme de déplacement de l'équilibre $2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1}+Q^{n+1}$

(n=3,2,1) au sein du liquide surfondu, d'autant plus déplacé vers la droite que la force de champ de l'ion alcalin est élevée.

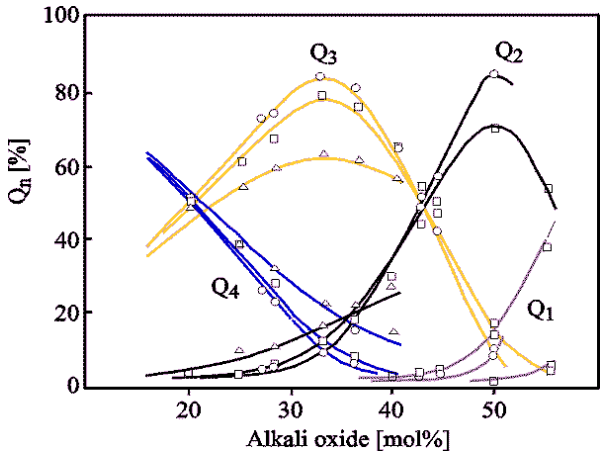


Figure 14 : Evolution de la distribution des entités Q^n au sein des verres SiO_2-M_2O en fonction de la teneur en oxyde alcalin M_2O (Δ=Li ; □=Na ; ○=K) selon Maekawa et al. [8](avec $F_k<F_{Na}<F_{Li}$).

Effet des ions alcalino-terreux

Maehara *et al. [9]* se sont intéressés au système $33[(1-x)Na_2O\text{-}xRO]\text{-}67SiO_2$ comportant des teneurs croissantes en alcalino-terreux en substitution du sodium (à teneur totale en oxygène constante). Leurs études montrent que l'introduction d'ions alcalino-terreux entraîne un déplacement de l'équilibre $2Q^3 \leftrightarrow Q^2+Q^4$ vers la droite (cf. Figure 15) Par ailleurs, comme pour les ions alcalins, l'augmentation de la force de champ des ions alcalino-terreux conduit également à un déplacement de l'équilibre vers la droite.

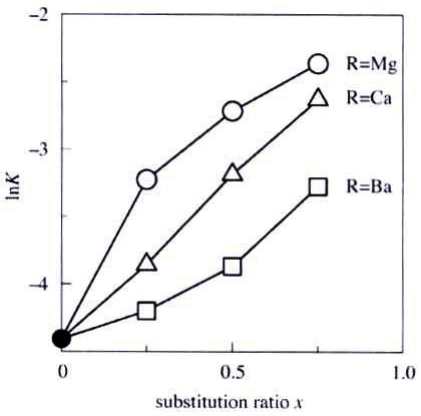


Figure 15 : Variation de la constante d'équilibre K associée à l'équilibre $2Q^3 \leftrightarrow Q^2+Q^4$ en fonction de la composition du verre $33[(1-x)Na_2O\text{-}xRO]\text{-}67SiO_2$ (R=Mg, Ca, Ba) avec $F_{Ba}<F_{Ca}<F_{Mg}$ [10].

1.2.1.2. **Répartition des ions modificateurs au sein du réseau**

La répartition des ions modificateurs au sein du réseau vitreux a fait l'objet de nombreuses études et plusieurs modèles ont été avancés. En 1932, un premier modèle, développé par Zachariasen et Warren [2, 11], appelé modèle du réseau continu aléatoire (*Continuous-Random-Network theory*), prévoit que les ions alcalins et alcalino-terreux se situent à proximité des atomes d'oxygène non pontants, et que cette configuration se trouve répartie de façon aléatoire dans tout le réseau (cf. Figure 31b). Cependant, grâce à de nouvelles techniques de caractérisation comme l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), ce modèle a été revu en 1985 par Greaves [12] et est appelé « modèle du réseau aléatoire modifié ». Greaves propose que la structure d'un verre binaire Na_2O-SiO_2 soit décrite comme deux sous réseaux : un réseau covalent constitué de tétraèdres de silicium fortement polymérisés et un deuxième faiblement polymérisé composé d'alcalins liés par des liaisons ioniques dessinant des canaux (cf. Figure 16). Ce modèle valide la formation et l'existence de chemins préférentiels favorisant la diffusion et la corrosion au sein du verre, ce qui pourrait conduire par exemple à une dégradation rapide du verre lors de son altération sous eau.

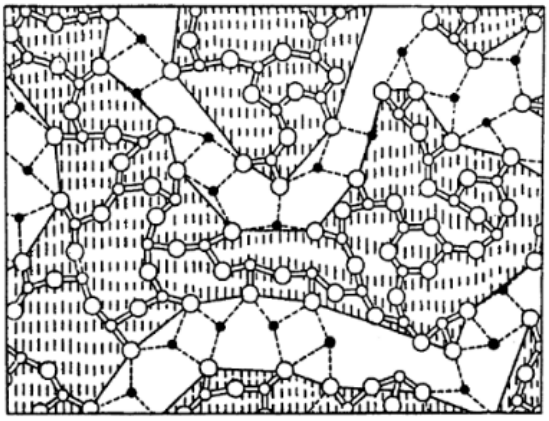


Figure 16 : Représentation du réseau vitreux selon Greaves (réseau aléatoire modifié) [12]; les atomes noirs correspondent aux modificateurs de réseau et les zones hachurées aux formateurs de réseau.

1.2.2. Ajout d'Al_2O_3 dans les systèmes silicatés : le système SiO_2-Al_2O_3-M_2O (M'O)

1.2.2.1. **Rôle structural de l'aluminium**

L'aluminium est un ion intermédiaire, c'est-à-dire que selon la composition du verre, il peut jouer soit le rôle de formateur, soit le rôle de modificateur. Néanmoins, quand il est seul, l'aluminium ne vitrifie pas, il ne peut donc être strictement défini comme un formateur de réseau.

Lorsque l'aluminium est en coordinence 4, les tétraèdres d'aluminium $[AlO_4]^-$ ou Al^{IV} s'associent aux tétraèdres de silicium par formation de liaisons Si-O-Al énergétiquement plus favorables que les liaisons Si-O-Si ou Al-O-Al [13] (interdites selon le principe d'évitement de Lowenstein [14]). L'aluminium joue alors plutôt un rôle de formateur de réseau. Les ions modificateurs (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) jouent quant à eux un rôle de compensateurs de charge. La création de ces liaisons Si-O-Al, plus faibles que celles Si-O-Si, et l'ajout d'aluminium qui a une force de champ inférieure à celle des atomes de silicium préalablement présents, conduisent à des changements dans l'environnement proche du silicium. Ces variations sont principalement mises en évidence en RMN ^{29}Si de par le déplacement de la bande de résonance vers des valeurs moins négatives au fur et à mesure que la seconde sphère de coordination de l'atome de silicium est occupée par des atomes d'aluminium [15, 16]) (cf. Figure 17).

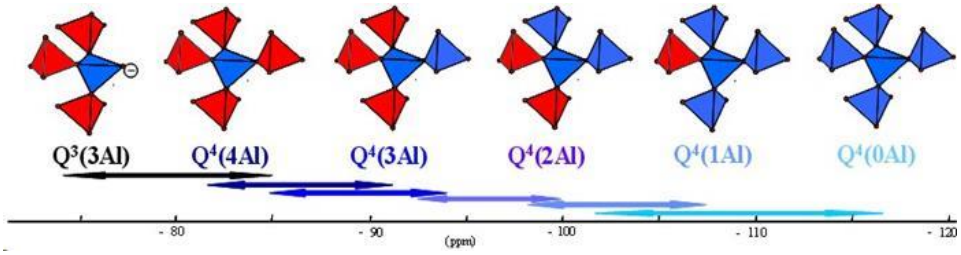


Figure 17 : Représentation des unités $Q^4_{(mAl)}$ et $Q^3_{(mAl)}$: les tétraèdres de silicium sont en bleu par rapport aux tétraèdres d'aluminium en rouge.

Lorsque l'aluminium est en coordinence 6 sous forme d'entités notées $[AlO_6]^{3-}$ ou Al^{VI}, il est entouré de trois atomes d'oxygènes pontants et de trois atomes d'oxygènes non-pontants (Figure 18) [17]. Dans cette configuration, l'aluminium ne possède pas de liaisons fortes avec ses voisins, ce qui dépolymérise le réseau. L'aluminium en coordinence 6 joue alors un rôle de modificateur de réseau.

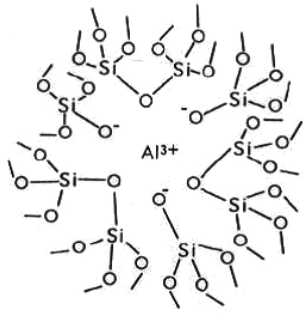


Figure 18 : Structure de l'aluminium en coordinence 6 entouré de trois atomes d'oxygènes pontants et de trois atomes d'oxygènes non-pontants selon le modèle de Day et Rindone [18].

Enfin, l'aluminium peut aussi adopter la coordinence 5 (Al^V). Son existence a d'abord été montrée en 1969 dans des verres du système SiO_2-Al_2O_3 ayant subi une hyper trempe par la présence d'un signal

vers 35 ppm en RMN ^{27}Al (9,4 T) [18, 19]. Depuis, la présence d'aluminium en coordinence 5 a été largement mise en évidence grâce à la RMN ^{27}Al à haut champ dans des systèmes non hyper trempés, tels que dans des verres du système CaO-Al_2O_3 [20], SiO_2-Al_2O_3-CaO [21, 22] ou plus récemment dans des verres du système SiO_2-Al_2O_3-M_2O(ou M'O)-TR_2O_3 et B_2O_3-Al_2O_3-M_2O/M'O. Toutefois, son rôle structural au sein du réseau vitreux n'est pas clairement défini.

1.2.2.2. **Système SiO_2-Al_2O_3-M_2O (ou M'O)**

Pour ces verres, la structure du réseau vitreux dépend en grande partie du rapport peralcalin/peralumineux R_P défini selon :

$$Rp = \frac{[M_2O] + [M'O]}{[M_2O] + [M'O] + [Al_2O_3]}$$

où M représente les alcalins et M', les alcalino-terreux.

Lorsque $R_P > 0,5$, le verre est dit peralcalin, c'est-à-dire qu'il existe un excès d'ions modificateurs par rapport aux ions aluminium. Dans ce cas, l'aluminium Al^{3+} est présent uniquement sous forme tétraédrique $[AlO_4]^-$ puisqu'il y a suffisamment d'ions modificateurs pour compenser la charge négative de ces entités dans le réseau vitreux. L'aluminium est alors assimilé à un formateur de réseau. Les ions alcalins et alcalino-terreux en excès forment des NBO en coupant des liaisons Si-O. Le décalage des déplacements chimiques vers les valeurs les moins négatives en RMN MAS ^{29}Si témoigne d'une dépolymérisation du réseau à mesure que le taux en CaO ou Na_2O augmente à teneur en Al_2O_3 fixe.

Lorsque $R_P = 0,5$, les verres sont dits tectosilicates ou mixtes : en termes de charges présentes, tous les ions modificateurs sont attendus en compensation de charge des tétraèdres $[AlO_4]^-$. Cependant l'étude de viscosité menée par M.J.Toplis dans des verres du système SiO_2-Al_2O_3-Na_2O révèle qu'une quantité non-négligeable d'atomes d'oxygènes non pontants est encore présente dans le réseau pour un rapport Na/Al=1 [23].

Lorsque $R_P < 0,5$, le verre est dit peralumineux, et il existe un défaut d'ions modificateurs par rapport à l'alumine. Ceci induit un réarrangement du réseau pour faire face à cet excès d'ions aluminium. Notre étude ne reposant que sur des verres peralcalins, nous ne détaillerons pas davantage le cas des verres peralumineux.

1.3. Les systèmes boratés

1.3.1. Structure de l'acide borique vitreux

Comme la silice, le bore est un oxyde formateur de réseau. Au sein de l'acide borique vitreux seul (B_2O_3), les atomes de bore sont présents uniquement en coordinence 3, sous forme de triangles BO_3 reliés par les sommets à d'autres triangles BO_3 majoritairement rassemblés en anneaux boroxols $[B_3O_{9/2}]^{3-}$ (pour 60 à 80 % des atomes de bore) (cf. Figure 19). Tous les atomes d'oxygène sont pontants, le réseau est entièrement polymérisé. Le spectre Raman de l'acide borique vitreux est principalement composé d'une bande à 808 cm^{-1}, associée à l'élongation symétrique des anneaux boroxols. Bien qu'il soit considéré que le bore se situe légèrement au-dessus du plan formé par les trois atomes d'oxygène, il forme un réseau bidimensionnel plutôt que tridimensionnel comme la silice, ce qui fragilise le réseau borate : la température de transition vitreuse de l'acide borique vitreux est de 260 °C tandis qu'elle est de 1100 °C pour la silice.

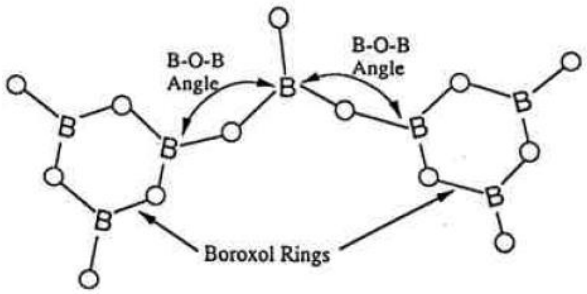


Figure 19 : Structure des anneaux boroxols.

1.3.2. Système B_2O_3-M_2O/M'O

Avec l'ajout d'alcalins, le comportement du système B_2O_3-M_2O est plus complexe et l'ensemble des propriétés (coefficient de dilatation thermique, T_g, …) du réseau B_2O_3-M_2O présente une évolution non-linéaire avec l'existence d'un extremum quand la proportion d'alcalins augmente. L'ajout d'ions modificateurs induit en effet d'abord un changement de spéciation des entités BO_3 en unités $[BO_4]^-$ (dont la fraction présente est dénommée N_4), qui est clairement mis en évidence par RMN ^{11}B avec l'apparition d'un signal propre à ces unités qui croît au détriment des unités BO_3. Les entités BO_4, chargées négativement, nécessitent une compensation de charge, assurée par les ions alcalins, qui jouent donc un rôle de compensateurs de charge. L'évolution non linéaire des propriétés du verre (coefficient de dilatation thermique, T_g…) serait alors liée à la formation de nombreux groupes structuraux, présentés sur la Figure 20 [24]. Selon le modèle de Krogh-Moe [25] et d'après des études de spectroscopie Raman [26], il a été proposé qu'avec un ajout progressif d'alcalins, les unités boroxols de B_2O_3 vitreux (bande Raman à 808 cm^{-1}) soient tout d'abord converties (cf. Figure

21) en unités tétraborate, elles-mêmes converties par la suite en unités diborate. A partir d'environ 25 % molaires de M_2O, la formation de NBO dans le réseau boraté débuterait avec l'apparition d'unités structurales BO_3 contenant un ou plusieurs NBO, telles les unités métaborate (1 NBO), pyroborate (2 NBO) ou orthoborate (3 NBO) [27], la création d'atomes d'oxygène non pontants sur les entités BO_3 s'accompagnant alors d'une diminution de la teneur en BO_4 au sein du verre [28]. Cependant, une compétition existe entre l'augmentation de N_4 jusqu'à 40 % molaires en M_2O et la formation de NBO au sein du réseau qui débute pour 25 % molaires de M_2O comme le reflète l'augmentation de T_g jusqu'à environ 30 % molaires de M_2O puis sa diminution à plus forte concentration en alcalins.

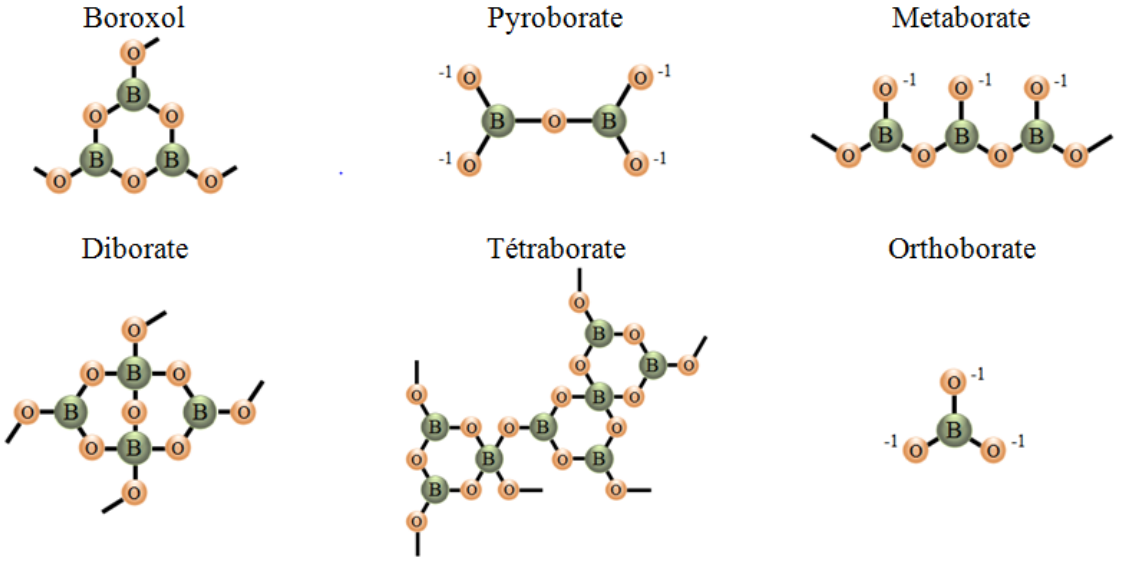


Figure 20 : Intermédiaires structuraux de types borates intervenant au sein des verres B_2O_3-M_2O [24].

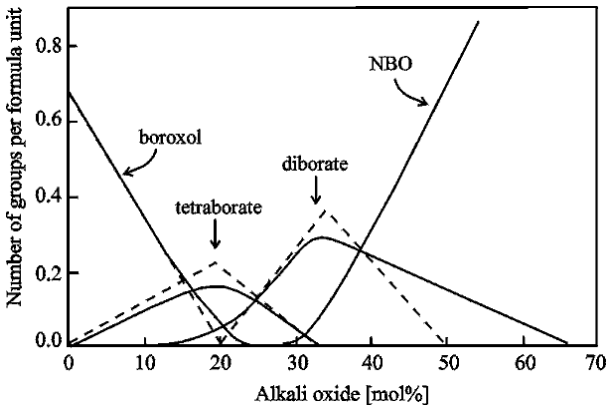


Figure 21 : Evolution des concentrations des différentes entités boratées présentes dans le réseau B_2O_3-M_2O en fonction de la teneur en M_2O [28].

1.3.3. Ajout d'Al_2O_3 dans les systèmes boratés : le système B_2O_3-Al_2O_3-M_2O/M'O

L'ajout d'aluminium dans le système précédent engendre une diminution de la teneur en unités $[BO_4]^-$ par la formation préférentielle d'unités AlO_4, phénomène largement constaté en RMN ^{11}B dans de nombreuses études. Ce système est donc constitué en majorité d'unités BO_3 et d'entités $[AlO_4]^-$, l'aluminium jouant le rôle de formateur dans ce type de réseau et les ions modificateurs présents dans le réseau venant compenser les charges négatives apportées par les entités AlO_4 préférentiellement à la formation d'entités BO_4. Les liaisons intertétraèdres Al(4)-O-B(4) ne sont pas favorisées [29, 30] car elles sont moins stables que les liaisons Al(4)-O-B(3) en raison de la répulsion électronique induites par les charges négatives des entités $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$ et de l'encombrement stérique qui existe. La formation préférentielle de tétraèdres $[AlO_4]^-$ par rapport aux entités $[BO_4]^-$ diminue à mesure que la force de champ de l'ion modificateur introduit augmente [31]. Ainsi, lorsque l'ion alcalin Na^+ est remplacé par l'ion alcalino-terreux Ca^{2+} puis Mg^{2+}, les calculs réalisés à partir des résultats RMN indiquent que l'organisation à moyenne distance est régie par l'existence de liaisons préférentielles Al(4)-O-B(3) et B(4)-O-B(3) en présence d'alcalins. En revanche, celle-ci est régie par un modèle plus statistique des différentes configurations présentes dans le réseau en présence d'ion alcalino-terreux à force de champ plus élevée [31].

Comme pour les aluminosilicates, la spéciation de l'aluminium dépend de la composition et du type d'ion modificateur. Ainsi, la présence d'aluminium en coordinence plus élevée AlO_5 et AlO_6 a été observée avec une teneur qui augmente lorsque le rapport Rp devient inférieur à 0,5 et que le verre devient de plus en plus peralumineux [30, 31] ou encore lorsque l'ion modificateur présente une force de champ de plus en plus élevée [31] tel Ca^{2+} ou Mg^{2+} dans le domaine peralcalin, mettant ainsi en évidence le rôle plutôt de modificateur de réseau des entités AlO_5 et AlO_6 dans les verres aluminoborates.

1.4. Les systèmes borosilicatés

1.4.1. Système SiO_2-B_2O_3-M_2O/M'O

Le système SiO_2-B_2O_3-Na_2O est le plus largement étudié. Il présente un large domaine d'immiscibilité sub-liquidus (cf. Figure 22) [32]. Ainsi, les verres contenant moins de 20 % molaires de Na_2O présentent une séparation de phases bien distincte entre un domaine vitreux riche en silicium et un autre riche en sodium et bore. En revanche, les verres dont le taux en sodium est supérieur à 20 % sont homogènes.

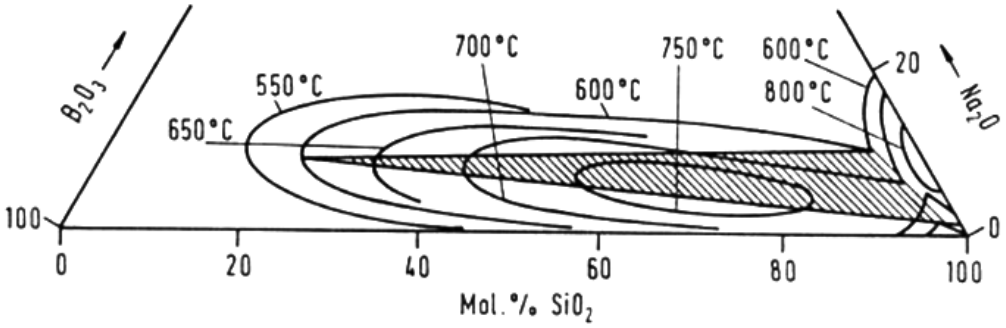


Figure 22 : Zone d'immiscibilité sub-liquidus dans le système ternaire SiO_2-B_2O_3-Na_2O (en hachuré)[32].

A partir de mesures par RMN ^{11}B, un modèle (connu sous le nom du modèle de Dell et Bray) a été développé afin d'expliquer la variation de la fraction de BO_4 présente dans le verre en fonction de la composition [13, 33, 34]. Ce modèle dépend des rapports molaires R= $[Na_2O]/[B_2O_3]$ et K= $[SiO_2]/[B_2O_3]$. Il est valable pour des verres riches en silices ($K \leq 8$). Plusieurs cas sont distingués :

- **Lorsque R < 0,5**, le réseau vitreux est constitué d'une phase riche en silice et d'une autre riche en bore et en sodium. Les ions Na^+ convertissent en partie les unités BO_3 en BO_4 dans le réseau boraté et la fraction N_4 augmente. Le verre ressemble alors à un réseau boraté alcalin dilué dans de la silice pure, de sorte qu'il existe deux réseaux relativement disjoints et pouvant conduire à une démixtion.

- **Lorsque R = 0,5**, le réseau borate alcalin est principalement constitué d'unités diborate constitués de deux unités BO_3 pour deux unités BO_4 (cf. Figure 20).

- **Pour 0,5 < R < (0,5+K/16)**, l'ajout d'ions alcalins provoque la destruction progressive des unités diborate en transformant les unités BO_3 en BO_4. Chaque unité BO_4 peut alors s'intégrer au réseau silicaté en se liant à 4 entités SiO_4 et former le groupe reedmergnerite $[BSi_4O_{10}]^-$ (Figure 23 (b)). Le réseau boraté commence alors à s'intégrer au réseau silicaté et ce processus s'achève lorsque tous les SiO_4 ont pris part aux unités reedmergnerite. Dans cette zone de composition, N_4 augmente et la valeur N_{4max} dépend du taux de silice à incorporer dans les groupes reedmergnerite et donc de K (Figure 23 (a)).

- **A R_{max} = 0,5 + K/16**, le verre n'est constitué que d'unités reedmergnerite et d'unités diborate. Pour le verre de composition K=8 et R=1, le verre n'est constitué que d'unités reedmergnerite.

- **Pour (0,5+K/16) < R < (0,5+K/4)**, l'ajout d'ions modificateurs ne modifie plus la concentration de bore en coordinence 4 (N4 est constant). Les ions modificateurs en excès forment alors des atomes d'oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4 des unités reedmergnerite. Lorsque la

limite supérieure R=0,5+K/4 est atteinte, le verre est constitué de groupements diborate et reedmergnerite contenant des oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4.

- **Lorsque (0,5+K/4) < R < (2+K)**, l'ajout d'alcalins va venir détruire en partie les groupes reedmergnerite pour former des entités SiO_4 Q^2 et des unités pyroborates (Figure 14) tandis qu'une autre partie vient quant à elle détruire les unités diborates pour former des unités pyroborates supplémentaires. La fraction N_4 diminue donc fortement puisqu'il y a destruction des BO_4 contenus dans les groupes reedmergnerite jusqu'à 0 pour R=2+K (Figure 23 (a)). A cette composition, le verre est très dépolymérisé puisque constitué d'unités BO_3 contenant des NBO et d'unités SiO_2 Q^2

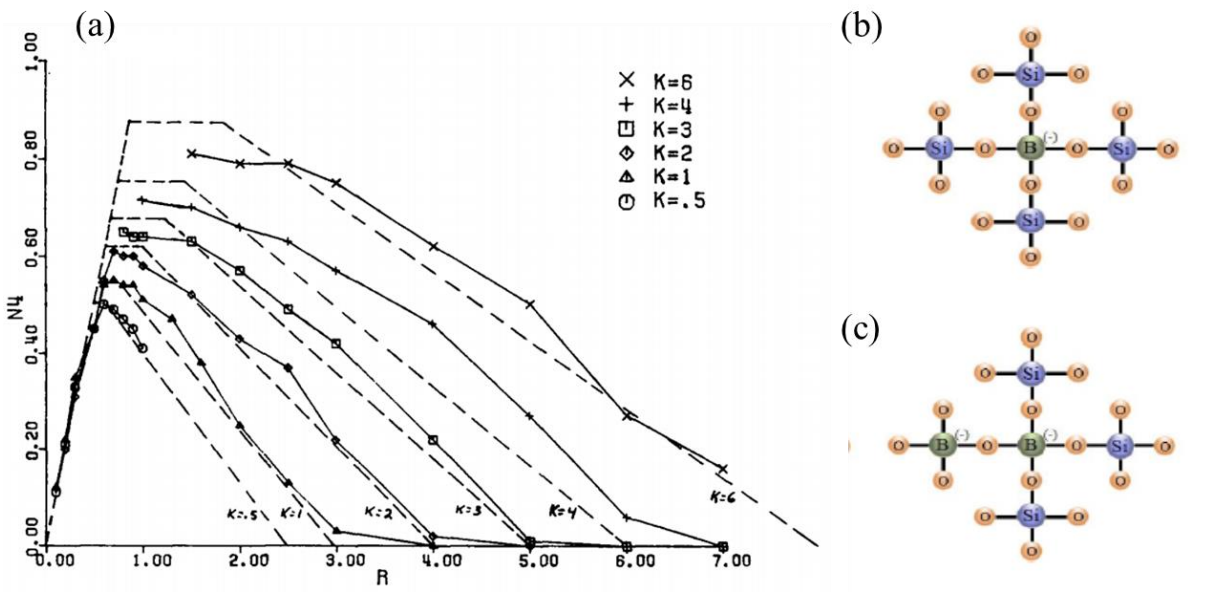


Figure 23 : (a) Variation de N_4 mesurée par RMN en fonction du rapport $R=[Na_2O]/[B_2O_3]$ et $K=[SiO_2]/[B_2O_3]$. Les traits hachurés correspondent au modèle décrit ci-dessus [34]. (b) Représentation structurale d'une unité reedmergnerite (1 BO_4 pour 4 SiO_4) et (c) Représentation structurale d'une unité danburite (1 BO_4 pour 3 SiO_4 et 1 BO_4).

Plus récemment, la spectroscopie Raman et la RMN ^{29}Si, ^{23}Na, ^{17}O [35] ont permis d'affiner la structure du verre et d'apporter des améliorations au modèle de Delle et Bray. Notamment, les expériences en RMN ^{11}B et ^{17}O MQMAS [36] ont fourni de nouvelles informations sur l'environnement du bore en particulier sur les liaisons B(3)-O-Si, B(4)-O-Si, B(3)-O-B(3) et B(4)-O-B(4). De ces études, il ressort que :

- **Avant R = 0,5**, les réseaux silicatés et boratés se mélangeraient déjà partiellement pour former des groupes reedmergnerite et des unités danburite (Figure 17 (b) et (c)). En RMN ^{11}B MQMAS,

deux composantes du signal des BO_4 sont décrites, l'une associée aux unités reedmergnerite (BO_4(0B,4Si)) et l'autre aux groupes danburite (BO_4(1B,3Si)). Deux types de contributions des entités BO_3 sont également identifiées : des unités BO_3 *ring* rassemblées en anneaux boroxols et des unités BO_3 *non ring* non localisées dans ces anneaux et qui peuvent être partiellement liées à des entités SiO_4. Lorsque R augmente, la proportion d'unités BO_3 *ring* reste constante alors que celle des BO_3 *non ring* diminue, ce qui semble indiquer que les ions Na^+ convertissent préférentiellement les BO_3 non impliqués dans les anneaux boroxols tandis que les unités BO_3 en anneaux restent stables avec l'addition d'alcalins, préférant rester en agrégats.

- **Avant R_{max},** des NBO seraient déjà formés auprès des tétraèdres SiO_4, qui ne seraient pas liés à des atomes de bore. La formation d'atomes d'oxygène non pontants peut donc débuter avant que la teneur maximale en BO_4 ne soit atteinte.
- **Lorsque 0,5+K/16 < R < 0,5+K/4**, les résultats de RMN ^{29}Si montrent que la proportion d'unités SiO_4 Q^3 liées à un ou deux atomes de bore est négligeable. Les NBO se formeraient donc sur les unités SiO_4 non liées à des atomes de bore, contrairement à ce qui est proposé par le modèle de Bray. Ceci est rendu possible par les unités danburite qui concentrent un nombre plus grand d'atomes de bore que les unités reedmergnerite.

1.4.2. Ajout d'Al_2O_3 dans le système borosilicaté : le système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-M_2O/M'O

Le phénomène de séparation de phase diminue dans les réseaux aluminoborosilicatés par rapport aux réseaux borosilicatés. Ceci est expliqué par la formation de liaisons B-O-Al-O-Si, qui augmenteraient la mixité des réseaux silicatés et boratés [37]. Par comparaison au modèle précédent, la structure du verre SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-M_2O est plus complexe et dépend surtout de la quantité d'aluminium introduite dans le verre par rapport à celle en ions modificateurs, c'est-à dire du caractère peralcalin (R_P > 0,5) ou peralumineux (R_P < 0,5) du verre. Nous présentons uniquement le cas des verres peralcalins.

Dans les verres peralcalins, l'aluminium est présent majoritairement en coordinence 4, comme le montre des résultats de RMN ^{27}Al, indiquant plutôt un rôle de formateur de réseau de l'aluminium [38]. De manière similaire aux systèmes aluminoborates, l'augmentation du taux en alumine provoque une diminution de la fraction de BO_4 (et donc une augmentation de celle de BO_3) qui dépend du ratio $[Al_2O_3]/[Na_2O]$ indiquant que les ions alcalins se situent en priorité au voisinage de l'aluminium pour former des unités AlO_4 plutôt que dans l'environnement du bore [38].

Afin d'adapter le modèle précédent de Dell et Bray à ce système quaternaire, un nouveau rapport R'= $([Na_2O]-[Al_2O_3])/[B_2O_3]$ a été proposé avec toujours le rapport K = $[SiO_2]/[B_2O_3]$ [39, 40]. La Figure 24 montre la variation de la fraction N_4 en fonction de ce nouveau rapport R'. L'allure générale des

deux courbes est la même : N_4 augmente jusqu'à une valeur maximale N_{4max}, puis diminue (Figure 24). Cependant, dans la région où $N_4<N_{4max}$, les valeurs de N_4 pour le système quaternaire (courbe A) sont clairement inférieures à celle du système ternaire, ce qui indique que tous les ions Na^+ excédentaires ne sont pas seulement impliqués dans la conversion des unités BO_3 mais sont également associés à des unités SiO_4 lorsque $R'< R'_{max}$ [38]. La présence d'aluminium augmente donc la compétition entre le bore et le silicium vis-à-vis des modificateurs de réseau et il apparaît que les ions alcalins sont préférentiellement dans l'environnement du bore que dans celui du silicium.

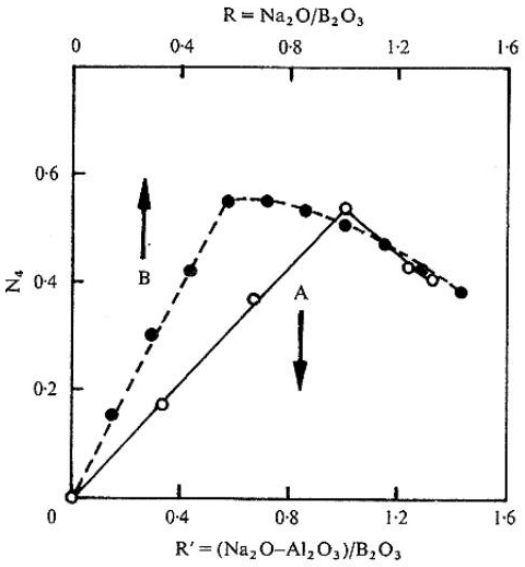


Figure 24 : Variation de N_4 en fonction du rapport R' = ([Na_2O]-[Al_2O_3])/[B_2O_3] (courbe A) ou du rapport R = [Na_2O]/[B_2O_3] (courbe B) des verres de compositions 30SiO_2-30B_2O_3-[0-25]Al_2O_3-[40-15]Na_2O [38].

Par ailleurs, la diminution en RMN ^{11}B de la teneur maximale en BO_4 lorsque le rapport Al/B augmente montre que l'ajout d'alumine favorise la formation de NBO sur les entités bore au détriment des entités BO_4. Ce phénomène s'explique par la faible stabilité du point de vue énergétique des liaisons intertétraédriques Al(4)-O-B(4) [30]. A partir de ces observations et en considérant que l'insertion des entités AlO_4 est similaire à celle des BO_4, un autre modèle considère le bore et l'aluminium comme des cations de même type et suggère de remplacer la teneur [B_2O_3] dans le modèle de Bray par la teneur ([B_2O_3]+[Al_2O_3]) [30]. Ainsi, les définitions initiales de R et K deviennent R"= [Na_2O]/([B_2O_3]+[Al_2O_3]) et K"=[SiO_2]/ ([B_2O_3] + [Al_2O_3]).

Dans ce système quaternaire, lorsque les ions alcalins sont remplacés par des ions alcalino-terreux au sein du réseau, l'augmentation de la force de champ de l'ion modificateur engendre la formation de NBO sur les entités BO_3 au détriment de la formation d'entités BO_4. En outre, lorsque ces ions sont simultanément présents dans le réseau, il a été montré que les ions calcium étaient préférentiellement

localisés autour des atomes d'aluminium plutôt que des atomes de bore par rapport à un verre ne contenant que du sodium [41]. Il a également été remarqué que, comme pour les systèmes aluminosilicates et borosilicates, l'augmentation de la teneur en ions à force de champ élevée induit une stabilisation des liaisons de type Al(4)-O-B(4), mais également l'apparition d'entités AlO_5 au sein du réseau.

1.4.3. Incorporation de MoO_3 dans les verres alumino-borosilicate de sodium

Les données bibliographiques qui concernent la structure du molybdène dans les verres silicatés et borosilicatés donnent des explications sur sa faible solubilité dans un réseau de silice.

Dans ce type de verres, le molybdène peut exister sous différents états d'oxydation (Mo^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{5+} et Mo^{6+}). Néanmoins, lorsque les verres sont élaborés sous atmosphère neutre ou oxydante (tel est le cas pour les verres nucléaires) le molybdène se trouve principalement sous forme $Mo^{6+,}$ qui est son état d'oxydation le plus stable [42-46].

Des travaux réalisés par spectroscopies d'absorption des rayons X, XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), au seuil K du molybdène sur des verres silicatés et borosilicatés contenant des cations $Mo^{6+,}$ montrent que le molybdène est présent sous forme d'entités tétraédriques $[MoO_4]^{2-}$ [47-50]. Ceci est mis en évidence par le fait que le molybdène n'a pas de formateur de réseau (Si, B ou Al) en second voisin et que sa coordinence est proche de 4.

Ces résultats concordent avec la deuxième règle de Pauling[19] [51] concernant la stabilité structurale selon laquelle la somme des valences de liaison[20] dans lesquelles est engagé un anion tend à être proche de la valeur absolue de la charge de l'anion, soit 2 pour l'oxygène. Or, en considérant le modèle empirique de valence de liaison-longueur de liaison développé par Brown et Shannon [52] et

---

[19] Cette règle porte sur l'électroneutralité. Elle stipule que chaque anion doit recevoir de la part des cations qui l'entourent assez de charges positives pour équilibrer ses propres charges négatives. Ainsi, les anions oxygène et les cations (M) dans les verres d'oxyde donneraient respectivement : $\Sigma S_{OM} = 2$ u.v. (± 0,1) et $\Sigma S_{MO} = Z$ u.v. (± 0,1) avec Z la charge du cation.

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

utilisant la distance d(Mo-O) déterminée par EXAFS, Calas *et al.* et Farges *et al.* [47, 53] montrent que la valence totale de l'oxygène dans une liaison Mo-O-X, avec X = Si, B ou Al, serait supérieure à 2 unités de valence ce qui est impossible d'après Pauling. Ceci explique pourquoi les entités $[MoO_4]^{2-}$ ne peuvent pas être reliées directement au réseau borosilicaté. Ainsi, les entités $[MoO_4]^{2-}$ ne peuvent être compensées que par des cations alcalins et alcalinoterreux.

Ces résultats de spectroscopie EXAFS associés à la dynamique moléculaire ont permis de proposer un schéma structural de l'incorporation du molybdène dans les verres borosilicatés (cf. Figure 25) mettant en évidence que les entités $[MoO_4]^{2-}$ sont localisées dans des zones dépolymérisées du verre (riches en atomes d'oxygène non-pontants) et contenant les cations alcalins et alcalino-terreux permettant de compenser leur charge [47, 49, 54]. Caurant *et al.* [54] ont émis l'hypothèse que ces zones forment des canaux similaires aux canaux de Greaves [12] présentés dans le paragraphe 1.2.1.2. (cf. Figure 26). L'existence de tels canaux pourrait expliquer la faible solubilité du molybdène dans les verres borosilicatés. En effet, dans ces régions riches en molybdène, en alcalins et en alcalinoterreux, les entités de $[MoO_4]^{2-}$ isolées sont structuralement très proches de celles observées dans les phases cristallines de molybdates de sodium Na_2MoO_4 et de calcium $CaMoO_4$ qui peuvent cristalliser dans les verres borosilicatés [54] ce qui favoriserait la séparation de phase.

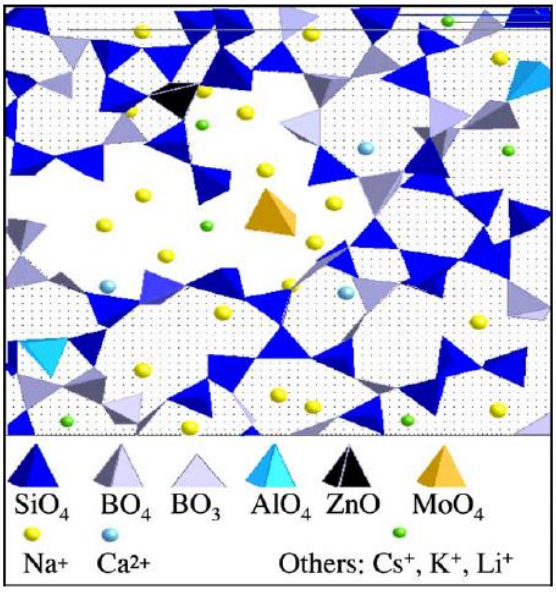


Figure 25 : Représentation structurale montrant l'incorporation du molybdène dans les zones dépolymérisées d'un verre de type alumino-borosilicate de sodium d'après des résultats de dynamique moléculaire et de spectroscopie EXAFS [47].

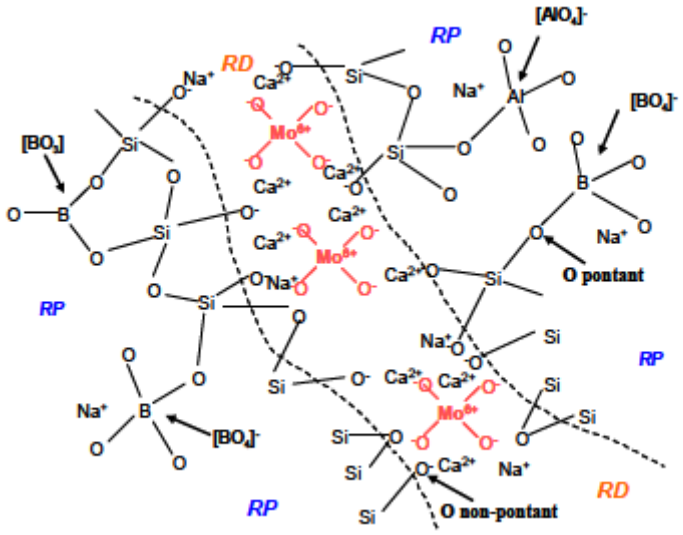


Figure 26 : Schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté contenant du molybdène [54]. Les entités tétraédriques $[MoO_4]^{2-}$ sont localisées dans les régions dépolymérisées de la structure du verre. Les lignes en pointillés séparent les régions polymérisées (RP) des régions dépolymérisées (RD)(Figure issue de [55]).

2. Les mécanismes à l'origine de la formation de la phase molybdique

2.1. Les processus de séparation de phase – les aspects thermodynamiques

Les processus de séparation de phase dans les verres sont à rapprocher de ceux dans les liquides. L'évolution d'un mélange binaire A-B (avec A et B deux constituants) de composition variable peut être décrite, à température T et pression constantes, par l'étude de la variation de l'enthalpie du mélange ΔG_m avec ΔH_m la variation d'enthalpie du mélange et ΔS_m la variation d'entropie du mélange selon l'Équation 1 :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad \text{Équation 1}$$

La séparation de phase repose sur l'écart positif à l'idéalité. Par définition, le mélange conduit à une solution idéale si les variations de volume et d'enthalpie du mélange définies par une fonction linéaire sont nulles ($\Delta H_m=0$). L'écart positif à l'idéalité se traduit par une enthalpie de mélange positive ($\Delta H_m>0$) qui défavorise la miscibilité entre les constituants A et B. La solution n'est pas stable et conduit à un mélange dans lequel les atomes de ces constituants favorisent les rapprochements de même espèce (AA et BB). Lorsque l'enthalpie est élevée ($\Delta H_m>>0$), le mélange présente une forte instabilité dépendante de la variation d'entropie ΔS_m du mélange. Pour des températures élevées (Figure 27b), le terme entropique de l'Équation 1 est prépondérant et l'enthalpie libre ne présente

qu'un minimum. Deux liquides non miscibles sont formés sur l'ensemble du domaine de composition A-B. En revanche, pour des températures plus basses (Figure 27c), le terme entropique diminue et le terme enthalpique devient prépondérant. L'enthalpie libre présente alors deux minima. Ce dernier cas se traduit par une miscibilité totale lorsque la teneur en B $<X_A$ et B $>X_B$ (c'est-à-dire pour ΔG_m minimale) et par une immiscibilité des liquides lorsque $X_A>B>X_B$ [56].

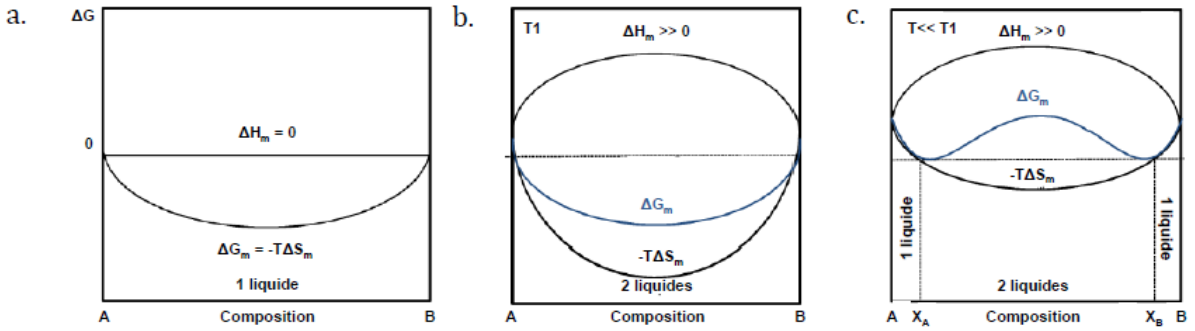


Figure 27 : Variations de l'enthalpie libre ΔG_m du mélange binaire A-B dans le cas (a) d'une solution idéale, (b) et (c) d'une solution instable dépendante de la variation de l'entropie ΔS_m du mélange. Dans le cas (b), l'entropie est maximale avec T1 une température élevée et dans le cas (c), l'entropie est plus faible et T<T1 [56].

Selon la composition initiale du verre et la région du dôme d'immiscibilité où il se situe, différents mécanismes de séparation de phase peuvent se produire. L'évolution de la variation de l'enthalpie libre (cf. Figure 28a) d'un système binaire A-B met en évidence deux zones où les mécanismes de séparation de phase diffèrent.

Dans un premier temps, considérons la composition E_1 se situant entre les points A et C et la composition E2 se situant entre les points C et D, avec C et D les points dits spinodaux correspondant aux points d'inflexion définis par une dérivée seconde de l'enthalpie libre en fonction de la composition nulle ($G''=\partial^2G/\partial X^2=0$) d'après Gibbs [57].

Considérons désormais, à une température constante, une faible variation de composition autour de E1 conduisant. Sous l'effet de cette fluctuation, l'enthalpie libre G(E1) du mélange E1 augmente pour atteindre G'(E1)>G(E1). Le système est stable selon Gibbs (G''>0) vis-à-vis de cette fluctuation de composition et il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire pour avoir séparation de phase (création des premiers germes de A et de B). Ceci impose une décomposition par nucléation-croissance (zone I). A l'inverse, une faible variation de composition autour de E2 entraîne une diminution de l'enthalpie libre pour atteindre G'(E2)<G(E2). Le système est alors instable (ou métastable) (G''<0). Il tend spontanément vers son état d'équilibre selon un mécanisme de décomposition spinodale (zone II).

La morphologie des phases résultant d'une séparation de phase varie selon le type de mécanisme. Des exemples de microstructures de verres borosilicatés obtenus à l'issue d'un mécanisme de séparation de phase par nucléation-croissance ou par décomposition spinodale sont présentés respectivement dans les Figure 28b et Figure 28c. Dans le cas d'un mécanisme par nucléation-croissance, des phases séparées sphériques sont dispersées aléatoirement dans la matrice englobante. L'interface entre les phases est nette car les phases sont déconnectées les unes des autres et leur composition reste constante au cours du temps. En revanche, dans le cas d'un mécanisme par décomposition spinodale, les phases présentent des compositions proches et sont connectées entre elles. L'interface, initialement diffuse, entre les phases évolue au cours du temps jusqu'à devenir nette une fois l'équilibre atteint.

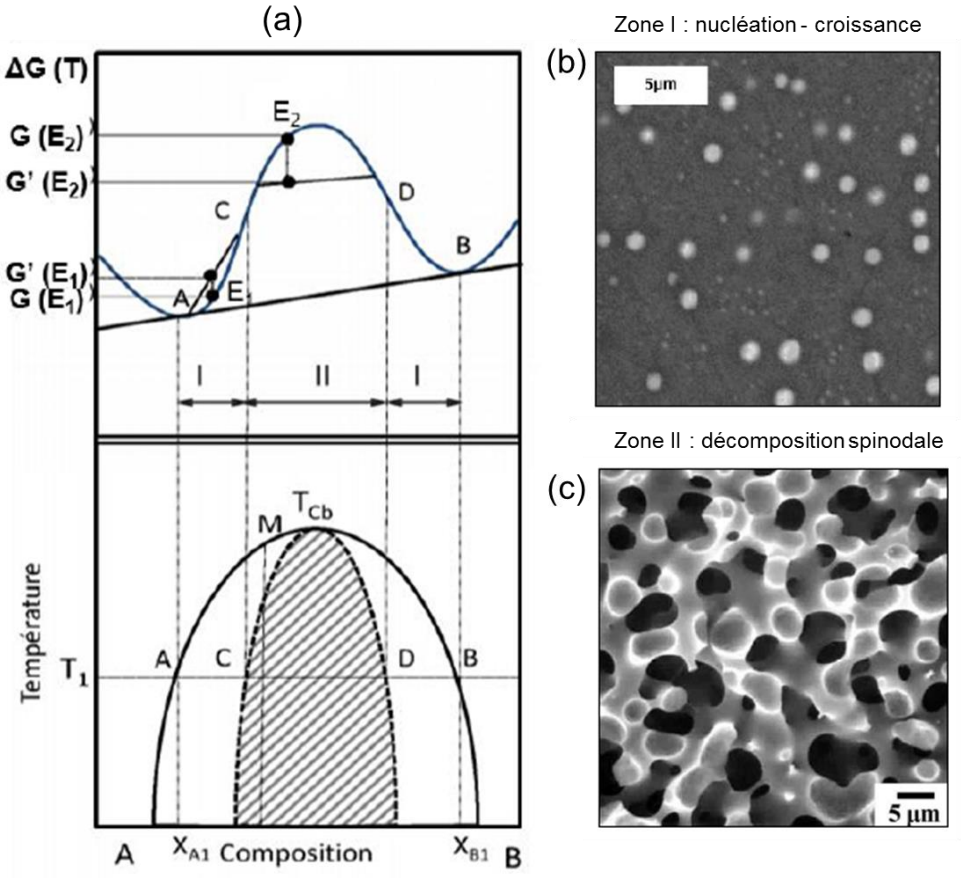


Figure 28 : (a) Evolution de la fonction ΔG(T) d'un système binaire A-B lors d'une faible variation de composition autour des compositions E1 et E2.Ces compositions appartiennent respectivement à la zone I qui correspond à une zone de nucléation-croissance (stable) et à la zone II qui correspond à une zone de décomposition spinodale (instable) ; Clichés MEB de phases séparées produites (b) par nucléation-croissance dans un verre borosilicaté enrichi en MoO_3, P_2O_5, ZrO_2 et CaO [58] (c) par décomposition spinodale dans un verre poreux de type Shirasu contenant ZrO_2 [59] d'après [56].

2.2. Les mécanismes réactionnels à l'origine de la cristallisation de phases molybdates dans les verres nucléaires

2.2.1. Cas d'un verre simplifié : cristallisation de Na_2MoO_4 et $CaMoO_4$

Les travaux de M. Magnin [60] proposent un mécanisme en deux étapes pour expliquer les processus de formation des phases séparées et cristallisées dans un verre appartenant au système simplifié SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO-MoO_3. Dans ce cas, les tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$ peuvent être compensés par les ions Na^+ ou Ca^{2+} ce qui peut conduire à la cristallisation de molybdate de sodium ou de calcium. Comme illustré sur la Figure 29, après une première étape de démixtion à haute température, une étape de cristallisation de phases séparées est observée au cours du refroidissement. La phase $CaMoO_4$ cristallise à 950 °C et celle de Na_2MoO_4 à 650 °C. Le liquide résiduel au sein des phases séparées à l'issue des cristallisations se fige sous la forme de billes de verre pauvres en Na, Ca et Mo et riches en Si, B et O. Il est à noter qu'un mécanisme similaire est observé dans le cas des verres de type UMo[21] [60-64].

Selon la concentration du verre en bore et en calcium, les phases séparées formées lors de l'étape de démixtion peuvent être des phases uniques de Na_2MoO_4 et $CaMoO_4$ ou un mélange des deux [54, 65]. Il est possible d'expliquer la cristallisation préférentielle de $CaMoO_4$ par un effet de structure avec la compensation des unités $[BO_4]^-$ par Na^+ préférentiellement à Ca^{2+} [66]. Une forte teneur en CaO ou B_2O_3 dans le verre induit alors un fort rapport Ca^{2+}/Na^+ aux alentours des entités $[MoO_4]^{2-}$ ce qui conduit à la cristallisation de $CaMoO_4$.

[21] La matrice UMo a été développée par le CEA pour confiner les solutions de déchets issues du retraitement du combustible UMo usé (alliage uranium-molybdène). Il s'agit d'une matrice de type vitrocéramique, qui appartient au système SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O – CaO et qui contient de fortes concentrations en oxyde de molybdène MoO_3 (12 % massiques) et en oxyde de phosphore P_2O_5 (3,6 % massiques). Elle est constituée d'une phase vitreuse majoritaire et de particules sphériques (issues d'une séparation de phase liquide-liquide) riches en oxyde de molybdène et en phosphore dispersées uniformément dans la matrice vitreuse. Par ailleurs, il est important de noter que dans cette matrice, seule la phase $CaMoO_4$ cristallise à l'intérieur des sphérules de phase séparée (la phase Na_2MoO_4 n'est pas formée).

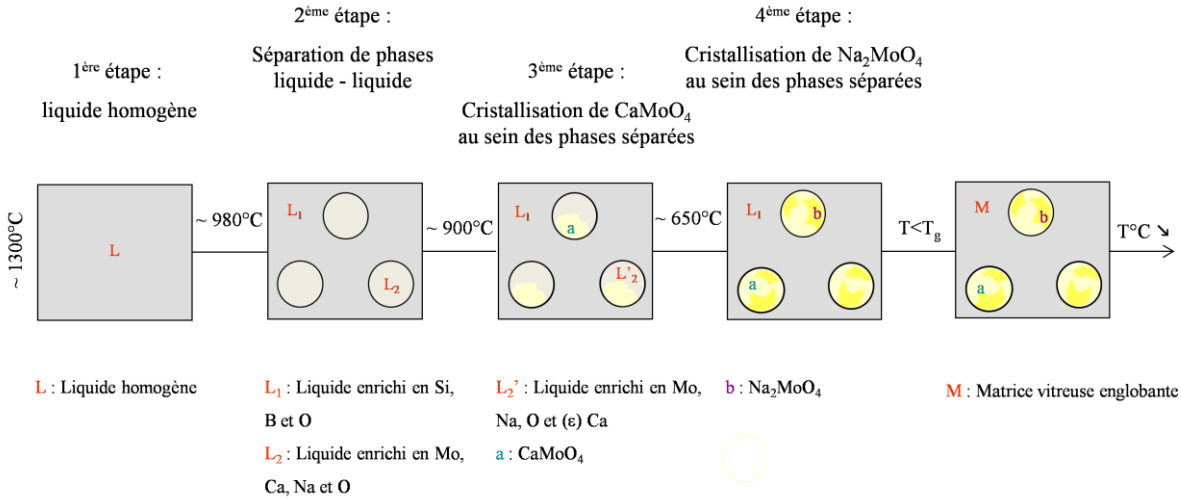


Figure 29 : Schéma synthétique du scénario de succession des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation des molybdates au cours du refroidissement d'une fonte borosilicatée appartenant au système SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO-MoO_3 [60].

2.2.2. Le molybdate de sodium Na_2MoO_4

A température ambiante (jusqu'à 400-460 °C), la forme stable de Na_2MoO_4 présente une structure cubique de type spinelle (α) ($a = b = c = 8{,}99$ Å) [67, 68]. Dans cette structure, les ions Mo^{6+} sont localisés dans des sites tétraédriques non distordus et les ions Na^+ sont dans des octaèdres d'oxygène reliés entre eux par les arêtes (Figure 30). Les tétraèdres ne sont pas directement reliés entre eux.

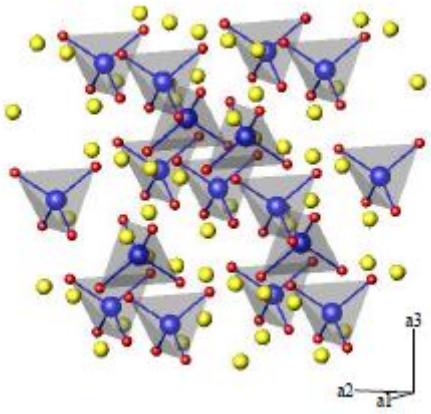


Figure 30 : Structure de la phase cristalline Na_2MoO_4. Sphères bleues : cations Mo^{6+} ; Sphères jaunes : cations Na^+; Sphères rouges : anions O^{2-}. Dans cette figure, la taille des sphères n'est pas tracée en fonction de la taille réelle des ions [54].

A plus haute température (>485 °C), la phase Na_2MoO_4 existe sous deux formes orthorhombiques : la forme β puis la forme γ. Enfin, une dernière forme notée δ est présente au-delà de 650 °C, il s'agit d'une forme cristalline hexagonale [69]. La détermination des températures de changement de forme allotropique de la phase cristalline Na_2MoO_4 a fait l'objet de plusieurs études. Les différences observées selon les auteurs [69-71] soulignent la difficulté à déterminer les domaines de stabilité de ces formes allotropiques en fonction de la température (cf. Tableau 5).

Tableau 5 : Température de transitions de phases allotropiques et de fusion de Na_2MoO_4 suivant divers auteurs [60].

Transitions de phases	**Températures de transition de phases (°C)**		
	Petrosyan Diag. de phase (1975) [70]	Pascal Complément de chimie minérale (1979) [69]	Bramnik Analyses DSC (2004) [71]
α (cubique) ↓	460	444	485
β (orthorhombique) ↓	600	592	600
γ (orthorhombique) ↓	625	637	650
δ (hexagonale)			
Fusion	690 ± 5	686	690

La solubilité de Na_2MoO_4 dans l'eau à 18 °C est importante : 40 % massiques. Cette solubilité est plus de 1000 fois supérieure à celle de $CaMoO_4$. La formation de molybdates de sodium dans un verre nucléaire conduit donc à la présence d'une phase fortement hydrosoluble, qui risque de rapidement relarguer dans un environnement aqueux tous les éléments qu'elle contient. Le césium radioactif pouvant s'incorporer dans les cristaux de Na_2MoO_4 par substitution du sodium, des risques de diffusion d'éléments radioactifs hors de la matrice de confinement peuvent être engendrés [72]. La formation de ces molybdates alcalins dans les verres nucléaires est donc à proscrire.

2.2.3. Le molybdate de calcium $CaMoO_4$

La phase cristalline powellite $CaMoO_4$ possède une structure quadratique, de type scheelite ($CaWO_4$) [68, 69] dans laquelle le molybdène est présent sous forme de tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$ (entités molybdates isolées). Dans cette structure, les cations Ca^{2+} sont dans des polyèdres à 8 sommets (oxygène appartenant à 8 tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$ différents) formant des chaînes en zigzag le long de la direction *c* et les tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$, non raccordés entre eux, sont situés entre chaque paire de polyèdres de cations Ca^{2+} (cf. Figure 31).

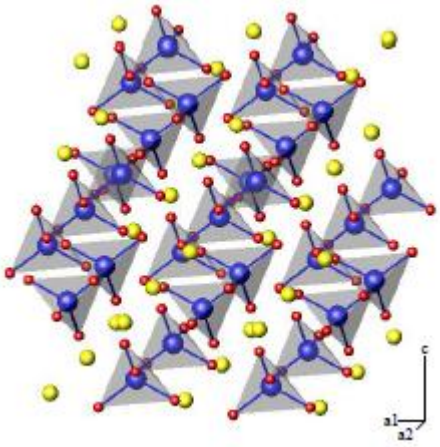


Figure 31 : Structure de la phase cristalline $CaMoO_4$. Sphères bleues : cations Mo^{6+} ; Sphères jaunes : cations $Ca^{2+;}$ Sphères rouges : anions O^{2-}. Dans cette figure, la taille des sphères n'est pas tracée en fonction de la taille réelle des ions [54].

Le groupe d'espace de cette structure cristalline est $I4_{1/a}$ et les paramètres de mailles ont pour valeurs *a* = 5,224 Å et *c* = 11,430 Å (à température ambiante). Dans cette phase cristalline, les tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$ sont distordus. Cependant, la structure reste très stable en température et présente une seule forme allotropique [70, 73]. Sa température de fusion est de l'ordre de 1445 °C.

La powellite possède une très faible solubilité dans l'eau à 25 °C, de l'ordre de 0,005 à 0,07 % massiques [69]. Cette phase est donc peu réactive et ne présente pas d'inconvénient majeur en termes de durabilité chimique si elle se forme en quantité limitée au sein du verre de conditionnement.

2.3. Influences des terres rares

Les terres rares (TR) peuvent se substituer au calcium dans la structure scheelite de $CaMoO_4$. Le mécanisme d'incorporation le plus largement reporté dans la littérature [74, 75], consiste à substituer deux ions Ca^{2+} par un ion TR^{3+} trivalent et un ion R^{+} monovalent tel qu'un alcalin, conduisant ainsi à une composition de type $Ca_{2-x}TR_xR_xMoO_4$. Dans ces travaux, Mendoza a synthétisé une vitrocéramique avec une phase vitreuse de type R7T7 et une phase cristalline de composition $Ca_{0,76}Sr_{0,10}Na_{0,07}Eu_{0,01}La_{0,02}Nd_{0,02}Pr_{0,02}MoO_4$ mesurée par microsonde [76]. Dans ce cas, une partie du calcium est substituée par du strontium (autre alcalino-terreux présent dans les déchets et pouvant former une phase de type scheelite $SrMoO_4$) en proportion un pour un. Il apparaît également que dans cette composition, les terres rares (Eu^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+} et Pr^{3+}) sont substitués aux ions Ca^{2+} grâce à la présence des ions Na^{+} qui compensent l'excès de charge positive des terres rares. Mendoza a ainsi montré que ces différents éléments pouvaient s'incorporer sur le site du calcium et que cela avait pour conséquence une augmentation du volume de la maille d'environ 2 %.

A partir de résultats de DRX et de MEB couplé à de l'analyse EDX, Henry *et al.* [77] ont également montré que l'insertion de néodyme peut conduire à un autre type de compensation de charge, avec la formation de composés de formule $Ca_{1-3/2x}Nd_xMoO_4$ dans des verres alumino-borosilicatés riches en molybdène et ayant subi divers traitements thermiques. Dans ce cas, il s'agit d'un système lacunaire.

Enfin, la présence simultanée de molybdène et de terres rares a été étudiée au cours des recherches menées sur l'optimisation de nouvelles compositions permettant d'incorporer un taux de déchets supérieur à 18,5 % mass. (verres à Haut Taux de Charge, HTC) [55, 78, 79]. N. Chouard [55, 80] a notamment étudié la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène sur la tendance à la cristallisation de ces verres. Il a ainsi été montré que des teneurs croissantes en terres rares ($8 < [TR_2O_3] \leq 12$ % massiques) inhibaient la cristallisation de molybdates, grâce à une augmentation de la solubilité du molybdène. Cependant, à trop forte teneur en terres rares, la cristallisation d'apatite se produit, engendrant un appauvrissement du verre résiduel en terre rare, ce qui conduit alors à une diminution locale de la solubilité du molybdène et à une réapparition en conséquence de la cristallisation de $CaMoO_4$. D'autre part, l'étude de l'ajout de teneurs croissantes en MoO_3 au sein du verre a montré qu'au-delà d'une teneur de 3 % massiques en MoO_3, les terres rares n'étaient plus suffisantes pour solubiliser le molybdène. Les sphérules de phases séparées ainsi que les cristaux de $CaMoO_4$ qui se forment au-delà de cette limite de solubilité peuvent alors servir de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de silicates de terre rare.

2.4. Les paramètres envisagés pour favoriser la dissolution du molybdène dans les verres

Pour élaborer un verre homogène, les paramètres doivent être fixés en tenant compte des impératifs liés au procédé (temps de séjour dans le four et température maximale d'élaboration en particulier). Actuellement, la méthode utilisée pour s'assurer de la dissolution de la « yellow phase » consiste à limiter la teneur en molybdène et donc le taux de charge en déchets incorporés dans la matrice vitreuse. D'autres paramètres favorisant la dissolution du molybdène dans le verre ont donc été recherchés.

Plusieurs études ont été menées à l'Université de Sheffield, en Grande Bretagne, afin de tester l'influence de l'atmosphère utilisée lors de l'élaboration des verres nucléaires sur le comportement du molybdène [45, 46, 81]. Les résultats obtenus ont révélé que quel que soit le type d'atmosphère, les phases cristallines formées sont majoritairement des molybdates de type scheelite $AB(MoO_4)_2$ où A et B sont respectivement des cations alcalins ou des terres rares au degré d'oxydation +I ou +III. Le molybdène est quant à lui, comme nous l'avons précédemment décrit, au degré d'oxydation +VI. D'après les travaux de R.J. Short *et al.* [45], une première hypothèse consistant à réduire le molybdène au degré d'oxydation +III sous azote a alors été émise en vue de diminuer, voire empêcher, la

formation de ces molybdates. Ces travaux ont effectivement montré que le fait de réduire, ne serait-ce que partiellement le molybdène au degré d'oxydation +III, permettait de diminuer le champ de force autour de l'ion tout en augmentant sa solubilité dans les verres. Toutefois, l'argent métallique obtenu après réduction se comporte comme un site de nucléation avec le molybdène au degré d'oxydation +VI restant et forme des phases cristallines de structure de type scheelite telles que $AgNdMoO_4$ [81]. Ces études mènent à la conclusion qu'il est difficilement possible d'empêcher l'étape de formation de la « yellow phase » en agissant seulement sur les conditions d'oxydoréduction.

Toujours dans l'optique de minimiser la formation de la « yellow phase », deux brevets américains [82, 83] ont également été déposés suite à des travaux sur la vitrification des déchets de haute activité de l'usine de Rokkasho au Japon.

Un premier brevet [83] fait suite à la publication d'I. L. Pegg *et al.* [84] dans laquelle ces derniers supposent que les réactions entre précurseurs sont freinées voire empêchées en raison de la viscosité trop élevée de la fonte verrière et de la faible cinétique de dissolution du déchet dans la fritte de verre. En conséquence, des phases molybdiques de type molybdates de calcium et de sodium se forment au sein même du flux de déchets liquides alors que MoO_3 est en quantité inférieure à son seuil de saturation. I. L. Pegg *et al.* ont donc proposé de reformuler la fritte de verre en redistribuant quelques composés de la fritte dans le flux de déchets de sorte que certains oxydes soient disponibles plus tôt dans le processus d'élaboration des verres et entrent en compétition avec les molybdates d'alcalins et d'alcalino-terreux empêchant ainsi la formation de la « yellow phase ». De ce fait, les oxydes Al_2O_3, B_2O_3 et SiO_2 ont été retirés de la composition de la fritte et sont reportés dans le flux de produit de fission par un ajustage des composés liquides $Al(OH)_3$ et H_3BO_3 [83] sans que la composition du verre finale ne soit modifiée. La viscosité a alors été diminuée de moitié par rapport à la fonte originale et la formation de la « yellow phase » a été limitée.

Dans le même ordre d'idée, un second brevet a été déposé par la même équipe [82]. Il propose cette fois d'ajouter du vanadium à la fritte pour empêcher la formation de la « yellow phase ».

Bien que ces deux procédés se révèlent assez efficaces à l'échelle du laboratoire, ils n'ont toutefois pas encore été testés à l'échelle industrielle.

3. Les approches utilisées pour étudier et modéliser la dissolution des déchets dans les verres nucléaires

L'approche cinétique de la réactivité chimique à haute température entre des déchets radioactifs et des précurseurs vitreux est référencée dans la littérature en particulier par une équipe américaine, le Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), qui travaille sur cette thématique depuis une dizaine d'années.

Une vingtaine de publications traitent de ce sujet dans le cas de l'élaboration des verres de conditionnement de déchets militaires élaborés par alimentation liquide en four céramique [85]. Avant de détailler les modèles utilisés ainsi que des exemples de résultats expérimentaux issus de ces différents travaux, des notions de base sur la modélisation et sur les cinétiques en milieu hétérogène, en particulier les cinétiques de dissolution, sont détaillées dans une première partie.

3.1. Notions de base sur les cinétiques en milieu hétérogène

3.1.1. Notion d'avancement, vitesse absolue et vitesse spécifique

Lorsqu'une seule réaction indépendante permet de définir les évolutions d'un système, cette réaction est dite « isolée » [86] :

$$\alpha_1 A_1 + \cdots + \alpha_i A_i \rightarrow \alpha'_1 A'_1 + \cdots + \alpha'_j A'_j \equiv \sum_k \nu_k A_k = 0 \qquad \textit{Équation 2}$$

Les coefficients α_i et α'_i sont les coefficients stœchiométriques arithmétiques, ils sont toujours positifs. Les coefficients ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques, ils sont positifs pour les produits de réaction et négatifs pour les réactifs. Les variations élémentaires des nombres de moles dn_i des réactifs ou produits de réaction *i* sont liées et proportionnelles à l'avancement ξ de cette réaction isolée :

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \cdots = d\xi \qquad \textit{Équation 3}$$

L'**avancement** $\boldsymbol{\xi}$ est représenté par un nombre sans dimension. C'est la grandeur extensive conjuguée à l'affinité de la réaction.

Pour une réaction isolée, la **vitesse absolue** de réaction est égale à la vitesse de variation de l'avancement de cette réaction :

$$v_a = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\upsilon_i}\frac{dn_i}{dt} \qquad \textit{Équation 4}$$

Cette vitesse absolue s'exprime en s^{-1}. Les vitesses de consommation des réactifs ou de formation des produits de réaction (exprimées en nombre de moles par unité de temps) se déduisent directement de la vitesse absolue de réaction :

$$\frac{dn_i}{dt} = \upsilon_i v_a = \upsilon_i \frac{d\xi}{dt} \qquad \textit{Équation 5}$$

Les **vitesses spécifiques**, qui correspondent aux vitesses de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit de réaction, sont fréquemment déterminées par rapport à une grandeur extensive telle que la masse totale du système, le volume ou la surface de la zone réactionnelle au sein de laquelle se déroule la réaction. Ces vitesses sont des vitesses spécifiques qui seront alors dites massiques, volumiques ou surfaciques selon la grandeur extensive de référence.

3.1.2. Notion de degré d'avancement et réactance d'une réaction

Pour évaluer l'état de la réaction, il est possible d'utiliser à la place de l'avancement qui est une grandeur extensive, le degré d'avancement qui est une grandeur intensive sans dimension. La valeur relative de l'avancement ξ par rapport à sa valeur maximale ξ_{max} définit le **degré d'avancement α** d'une réaction [86]. La valeur de α est toujours comprise entre 0 et 1, elle est indépendant du choix initial des coefficients stœchiométriques.

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad \leftrightarrow \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{max}$$

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}} = 1 - \frac{n_r(t)}{n_r(0)} = \frac{n_p(t)}{n_p(\infty)} \qquad \textit{Équation 6}$$

avec $n_r(0)$ le nombre de moles d'un réactif *r* à t=0, $n_r(t)$ le nombre de moles d'un réactif à t>0, $n_p(t)$ le nombre de moles d'un produit de réaction *p* à t>0 et $n_p(\infty)$ le nombre de moles du produit *p* lorsque la réaction est complète.

La **réactance ℜ** est la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps :

$$\Re = \frac{d\alpha}{dt} \qquad \textit{Équation 7}$$

3.1.3. Les courbes d'évolution : définitions

Il existe deux familles de courbes représentant l'évolution d'un système : les courbes cinétiques et les courbes de vitesse [87].

Les **courbes cinétiques** donnent les variations de l'avancement (ou du degré d'avancement) en cours d'évolution du système en fonction du temps. Des transformées des courbes cinétiques sont quelques fois utilisées. Ces dernières donnent les variations d'une fonction de l'avancement (ou du degré d'avancement) en fonction du temps et conduisent à une droite.

Il existe deux types de **courbes de vitesse** :

- la courbe vitesse-temps qui donne les variations de la vitesse (ou de la réactance) du système en fonction du temps

- la courbe vitesse-avancement qui donne les variations de la vitesse (ou de la réactance) du système en fonction de l'avancement ou du degré d'avancement.

3.1.4. Formes générales des courbes d'évolution

Les formes des courbes d'évolution des transformations peuvent être de différentes natures (cf. Figure 32). Dans les cas les plus simples, la vitesse est **monotone** (Figure 32c) : continûment croissante, continûment décroissante ou constante. Les courbes cinétiques correspondantes (Figure 32a) ont donc leur courbure tournée vers le haut, vers le bas ou sont des droites. Dans d'autres cas, la courbe cinétique a une forme **sigmoïde appelée « courbe en S »** (Figure 32b). La courbe de vitesse (Figure 32d) présente alors un maximum correspondant au point d'inflexion de la courbe cinétique.

Le type de courbe, très variable en fonction des systèmes, n'est pas dépendant du type de transformation (solide-solide, solide-liquide). Il est alors nécessaire de choisir les outils adaptés et les méthodes pour déterminer les cinétiques de transformation.

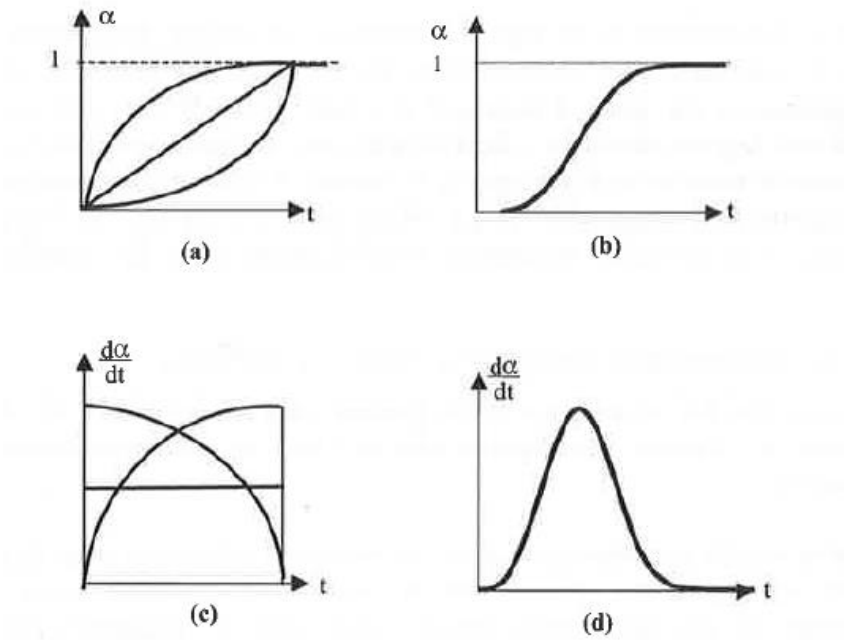


Figure 32 : Allures générales des courbes cinétiques et de vitesse [87].

3.2. Lois cinétiques de dissolution

Nous nous intéressons en particulier aux cinétiques de dissolution des phases solides dans les liquides puisque ce sont ces processus que nous avons essentiellement mis en évidence lors des études expérimentales.

De façon générale, la dissolution est un processus au cours duquel une substance solide se solubilise dans un liquide et conduit à un transfert de masse de la surface du solide au liquide. Elle se caractérise par une vitesse de dissolution qui définit la quantité de matière qui se solubilise en fonction du temps. Cette vitesse spécifique peut s'exprimer par unité de masse, de volume ou encore de surface. De façon générale, elle est dépendante des paramètres telles que :

- La concentration de la solution
- La surface et la géométrie du solide
- L'agitation
- La température

En considérant les lois générales de la dissolution ainsi que différentes hypothèses simplificatrices, des équations mathématiques applicables au cas des verres ont été déterminées et appliquées aux systèmes vitreux contenant du quartz et des spinelles. Dans ce paragraphe sont détaillées l'ensemble des lois rattachées à la dissolution des solides dans les solutions aqueuses ainsi que les modèles mathématiques associés au cas des verres.

3.2.1. Loi de Fick

La diffusion chimique ou transport chimique joue un rôle clé dans la dissolution des solides au sein de liquides. Avec ou sans agitation, elle permet la distribution et l'égalisation des concentrations.

La première loi de Fick (1855) [88] décrit le flux d'une espèce et sa concentration en fonction du temps t et de la distance x. Cette loi établit en particulier que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration d'une espèce.

La quantité de soluté ***dq*** d'une espèce qui diffuse au travers d'une surface ***S***, dans un temps ***dt*** avec une augmentation de la concentration ***dc*** sur une distance ***dx,*** suivant la direction normale (cas d'une diffusion unidirectionnelle) peut s'exprimer suivant la relation **:**

$$\frac{dq}{dt} = -DS\frac{dc}{dx} \qquad \textit{Équation 8}$$

S : surface, *D* : coefficient de diffusion d'une espèce

Le coefficient de diffusion ***D*** caractéristique d'une espèce *i* est une fonction de la température selon un comportement Arrhénien. Il peut s'exprimer suivant la relation suivante :

$$D_i = D_{oi}e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} \qquad \textit{Équation 9}$$

Grâce à cette équation, il est possible de déterminer une énergie d'activation de la diffusion de l'espèce *i*. La droite ln *D* = *f* (1/*T*) permet de déterminer la pente -E_a/R d'où la valeur de E_a. De même, pour 1/T = 0 (c'est-à-dire T infinie), il est possible de calculer le facteur de fréquence D_0.

E_{ai} : énergie d'activation de la diffusion en eV/mol^{-1} (1eV ≈ 0,38.10^{-19}cal ≈ 1,6.10^{-19}J),

R : constante universelle des gaz parfaits (5,192.10^{19} eV.K^{-1}.mol^{-1} = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}),

T(K) : température absolue de diffusion,

D_0 : facteur de fréquence, il a les mêmes dimensions que *D* et sa valeur est celle du coefficient de diffusion pour 1/T = 0, c'est-à-dire pour une température infinie.

Dans cette loi, il est considéré que la diffusion est unidirectionnelle et que les forces de gravité (sédimentation) qui ont lieu dans un système à trois dimensions ne sont pas prises en compte. Bien qu'essentielle, cette loi générale n'est pas suffisante pour décrire les mécanismes de dissolution des cristaux dans les liquides.

3.2.2. Loi de Noyes-Whitney

La loi de Noyes-Whitney (1897) [89] peut être utilisée pour la dissolution d'un composé solide dans une solution. Noyes et Whitney ont montré que la vitesse de dissolution ***v*** peut être à tout instant directement proportionnelle à la différence entre la concentration de la solution saturée $\boldsymbol{c_s}$ (ou solubilité) et la concentration ***c'*** existant à tout instant dans la solution. Cette loi peut se formuler mathématiquement par l'expression suivante :

$$v(t) = \frac{dc'}{dt} = k(c_s - c') \qquad \textit{Équation 10}$$

avec *k* une constante positive.

L'Équation 10 peut aussi s'écrire selon l'Équation 11:

$$\frac{dc'}{(c' - c_s)} = -kdt \qquad \textit{Équation 11}$$

En intégrant l'Équation 11, on obtient :

$$\ln(|c' - c_s|) = -kt + constante \qquad \textit{Équation 12}$$

Comme c_s est toujours supérieure à *c'*, on a |c'-c_s| = c_s-c' et en prenant l'exponentielle de l'Équation 12 on obtient :

$$c_s - c' = \alpha e^{-kt} \qquad \textit{Équation 13}$$

Ou encore

$$c'(t) = c_s - \alpha e^{-kt} \qquad \textit{Équation 14}$$

avec α une constante.

A l'instant t=0 minute, c'(t=0)=0 et donc $\alpha=c_s$

Ainsi, on peut exprimer la concentration *c'*de la solution à l'instant *t* selon l'équation suivante :

$$c'(t) = c_s(1 - e^{-kt}) \qquad \textit{Équation 15}$$

Il est donc considéré dans ce cas que la surface du solide mis en solution n'est pas modifiée (S : surface du solide = constante).

Cette loi n'est donc utilisable que dans l'hypothèse où la diffusion dans le solide est négligeable.

La prise en compte de l'évolution de la surface du solide au cours de la dissolution est essentielle pour décrire de façon complète les phénomènes. Aussi, L. Bruner et S. Tolloczko [90] ont modifié la loi de Noyes et Whitney en rajoutant un terme de surface (S).

$$\frac{dc'}{dt} = k_1 S(c_s - c') \qquad \textit{Équation 16}$$

S : surface

Ils ont montré que la valeur de la constante *k* dépend de la surface mais également du taux d'agitation, de la température, de la structure de la surface et de l'équipement.

Basée sur la deuxième loi de Fick, la constante $\boldsymbol{k_1}$ peut être considérée comme proportionnelle au coefficient de diffusion ***D***, au volume ***V*** de la solution ainsi qu'à l'épaisseur de la couche ($\boldsymbol{\gamma}$) à travers laquelle les espèces diffusent dans la solution. Cette relation, établie par W. Nernst [91] et E. Brunner [92] en 1904, est la suivante :

$$k_1 = \frac{D}{V\gamma} \qquad \textit{Équation 17}$$

La loi de Noyes-Whitney modifiée prenant en compte la modification de l'aire du solide au cours de la dissolution peut ainsi s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{dc'}{dt} = \frac{DS}{V\gamma}(c_s - c') \qquad \textit{Équation 18}$$

3.2.3. Loi de Hixson-Crowell

La loi plus générale de Hixson et Crowell proposée en 1931 [93] permet de prendre en compte les modifications de surface liées à la dissolution. Il considère que la surface *S* du solide à un instant *t* est proportionnelle à la masse *m* du solide suivant la relation simple suivante :

$$S \propto m^{\frac{2}{3}} \qquad \textit{Équation 19}$$

La **vitesse de dissolution massique** du solide (dérivée de l'équation de Noyes-Whitney) s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{dm}{dt} = -k_2 S(c_s - c') \qquad \textit{Équation 20}$$

avec k_2 une constante positive et S n'est plus une constante

Si c' = (m_i-m)/V, c_s = m_s/V alors l'Équation 20 devient :

$$V\frac{dm}{dt} = -k_2 S(m_s - m_i + \mathrm{m}) \qquad \textit{Équation 21}$$

m_i : masse du cristal à t=0, m : masse du cristal à l'instant t, m_s : la masse nécessaire pour saturer le liquide et V le volume de la solution.

Après intégration et dans l'hypothèse où (i) la forme du solide n'évolue pas au cours de la dissolution, (ii) les concentrations sont faibles et (iii) la différence entre la concentration à saturation c_s (limite de solubilité) et la concentration c' de la solution à un instant t est constante, Hixson et Crowell établissent l'équation mathématique suivante :

$$k_3 t = m_i^{\frac{1}{3}} - m^{\frac{1}{3}} \qquad \textit{Équation 22}$$

avec k_3 est une constante de dissolution positive (dépendante de la densité, de la forme des particules et du volume de la solution).

Cette relation exprime de façon simple la perte de masse du solide au cours de sa dissolution suivant une loi racine cubique en fonction du temps. Dans ce cas, les concentrations des espèces mises en solution doivent être faibles puisque la concentration de la solution en fonction du temps est considérée comme constante.

3.3. Modèles appliqués au cas des verres

Ces lois ont été largement utilisées dans le cas des dissolutions des solides dans les solutions aqueuses et notamment pour des applications pharmacologiques [94]. Une des premières applications

aux verres nucléaires est celle référencée dans la littérature par Hrma *et al.* en 1986 [95]. Elle décrit la dissolution du quartz dans les verres nucléaires. Pour cela **la vitesse spécifique** de dissolution ne s'exprime pas en volume, concentration ou surface mais **en longueur**. Le paramètre suivi est le rayon de la particule de quartz au cours du temps ($\frac{dr}{dt}$). L'évolution du rayon des particules de quartz en fonction de leur perte de masse est définie suivant une relation en racine cubique :

$$r(t) = r_i \left[\frac{w_q(t)}{w_{qi}}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad \textit{Équation 23}$$

avec r_i : rayon initial des particules de quartz, $r(t)$: rayon à l'instant t, w_{qi} : fraction massique initiale de quartz, $w_q(t)$: fraction massique de quartz à l'instant t.

Les teneurs en quartz, introduites dans le verre au cours du processus de dissolution, étant très importantes, les différences entre les concentrations de silice dans le verre à saturation et celles à l'instant *t* ne peuvent pas être considérées constantes comme dans le cas décrit par Hixson-Crowell.

Hrma introduit ainsi la notion de **coefficient de transfert de masse k_H**.

Ce coefficient, fonction du temps, correspond au rapport entre le coefficient de diffusion *D* et l'épaisseur γ de la couche au travers de laquelle l'espèce diffuse dans la solution :

$$k_H = \frac{D}{\gamma} \qquad \textit{Équation 24}$$

Ainsi une relation entre le rayon des particules de quartz (r) et la vitesse de dissolution peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{dr}{dt} = k_H(c_s - c') \qquad \textit{Équation 25}$$

Cette relation ne prend pas en compte l'évolution de la position de l'interface solide-liquide ainsi que les phénomènes d'inter-diffusion.

Différentes simplifications et hypothèses complémentaires dépendantes des systèmes étudiés (forme des cristaux, solubilité, agitation,…) sont nécessaires pour décrire et modéliser les cinétiques de dissolution. Les modélisations associées à des exemples d'applications sont détaillées dans la partie 4.

4. Etude des cinétiques de dissolution - modélisation et expériences

Les principales phases cristallines qui conduisent à la présence d'hétérogénéités résiduelles au sein des verres de conditionnement de déchets radioactifs militaires (verres Hanford) sont le quartz et les spinelles. De nombreuses études réalisées par les équipes de PNNL aux Etats-Unis ont visé à

estimer les fractions de quartz et de spinelles au sein de la zone réactionnelle au cours de l'élaboration d'un verre de conditionnement de déchets de haute activité. Ces deux types de cristaux limitant vis-à-vis de l'homogénéité des verres, illustrés dans la Figure 33, présentent un intérêt majeur dans l'étude de l'élaboration des verres nucléaires.

Le quartz est usuellement ajouté comme source de silice SiO_2, oxyde majeur en tant que formateur du réseau vitreux. La présence de quartz résiduel au sein de la fonte verrière peut avoir une influence sur la durabilité chimique des verres de conditionnement de déchets de haute activité. Ceci s'explique par le fait qu'une matrice vitreuse pauvre en silice présente une plus faible résistance à la corrosion par l'eau [96].

La cristallisation de spinelles intervient quant à elle au cours de l'élaboration de verres de conditionnement de type borosilicatés contenant les oxydes NiO, Fe_2O_3, Cr_2O_3 et MnO qui forment des spinelles de type $(Fe,Ni,Mn)(Fe,Cr)_2O_4$ [97-105]. De manière générale, les cristaux peuvent se former dans le verre entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de liquidus (T_L).

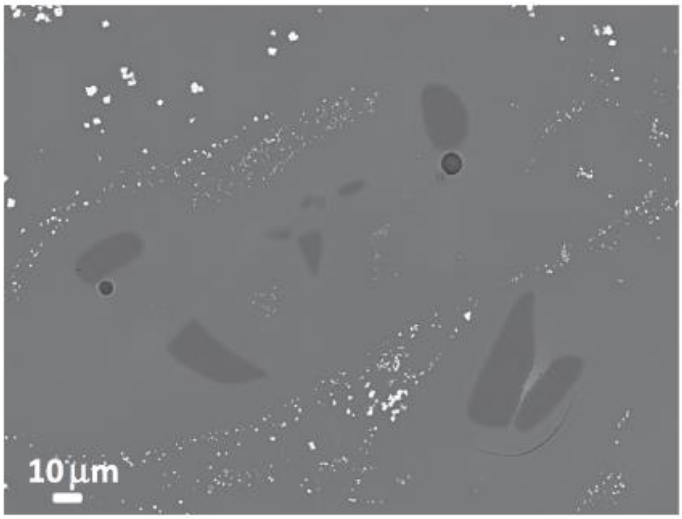


Figure 33 : Image MEB illustrant le quartz résiduel (gris foncé) et les cristaux de type spinelle (blanc) dans la fonte verrière en dessous de la zone réactionnelle [96].

4.1. Etude de la dissolution des spinelles

4.1.1. Modèle de Hixson-Crowell appliqué à la dissolution des cristaux

Le modèle de Hixson-Crowell est basé sur un coefficient de transfert de masse k_H. De ce fait, il s'applique à la dissolution des cristaux. La loi de vitesse de dissolution des spinelles peut être

déduite de Hixson-Crowell (à partir de l'Équation 25) en fonction de la taille des spinelles et du coefficient de transfert (k_H=D/γ) suivant l'expression :

$$\frac{da}{dt} = 2\frac{\rho_g}{\rho_s}\frac{D}{\gamma}(C_0 - C) \qquad \textit{Équation 26}$$

avec *a* la taille du cristal de spinelle, *C* la fraction massique de spinelle dans le verre, C_0 la fraction massique de spinelle à l'équilibre, ρ_s la masse volumique du spinelle, ρ_g la masse volumique du verre, *D* le coefficient de diffusion et γ l'épaisseur de la couche au travers de laquelle l'espèce diffuse dans le liquide.

4.1.2. Détermination expérimentale des paramètres (k, a et D) avec le modèle de Hixson-Crowell

Dans leurs travaux, Alton *et al.* [105] se sont intéressés à la dissolution des cristaux de type spinelle dans un verre borosilicate de sodium dont la composition en % massiques est 75,61(SiO_2,B_2O_3,Na_2O,Al_2O_3)-11,50Fe_2O_3-1,75(Cr_2O_3,NiO,MnO)+11,14(autres).

Comme le montre la Figure 34, les coefficients de transfert de masse k_H pour la croissance et la dissolution des cristaux de type spinelle suivent la même loi d'Arrhenius avec la température [105] suivant l'Équation 27:

$$k_H = k_{H0}e^{-\frac{B_{k0}}{T}} \qquad \textit{Équation 27}$$

où k_{H0} = 0,0521 $m.s^{-1}$ et B_{k0} =15 708 K des coefficients indépendants de la température, respectivement interprétés comme le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation réduite (E_a/R).

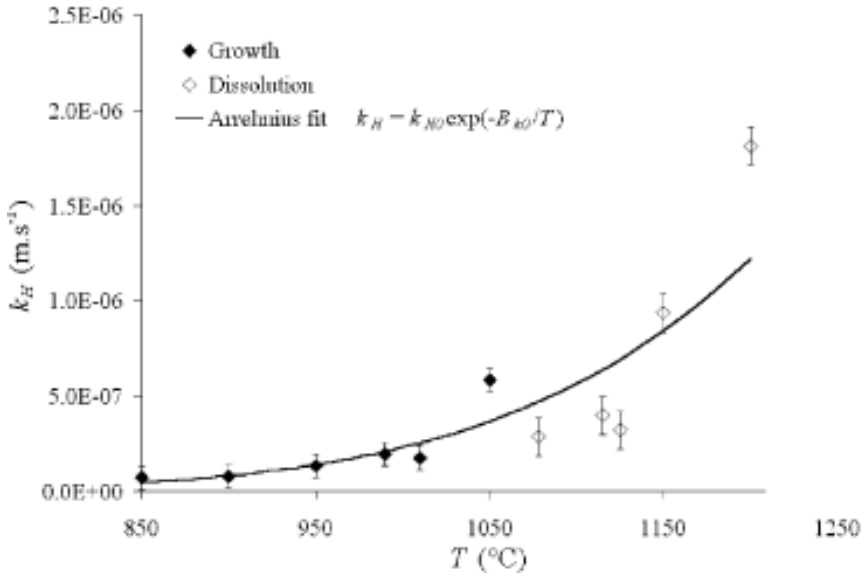


Figure 34 : Coefficient de transfert de masse en fonction de la température pour la croissance et la dissolution des cristaux de type spinelle dans les borosilicates [105].

Avec ces valeurs, il est alors possible de calculer l'évolution de la taille des cristaux de type spinelle lors de la croissance et de la dissolution en fonction du temps et de comparer les valeurs obtenues mathématiquement aux résultats expérimentaux. La Figure 35 montre la similarité entre les résultats obtenus et valide ainsi le modèle. Il est à noter également que la cinétique de dissolution est favorisée par une température plus élevée.

Dans leurs travaux, Alton *et al*. [105], ont également réalisé des profils de concentration autour du cristal se dissolvant à 1200 °C par EDS, Figure 36. Ils ont alors montré que la concentration du fer varie significativement en fonction de la distance à partir du cristal, avec des hautes concentrations de fer détectées proche de l'interface cristal-liquide surfondu (cf. Figure 37) précisant ainsi la diffusion.

Leurs résultats montrent que le coefficient de diffusion D de l'élément fer estimé à partir des mesures de croissance/dissolution et de l'équation de Hixson-Crowell, ainsi que celui obtenu par les mesures EDS à 1200 °C, sont proches de ceux référencés dans la littérature par Borom et Pask [106], obtenus par microsonde.

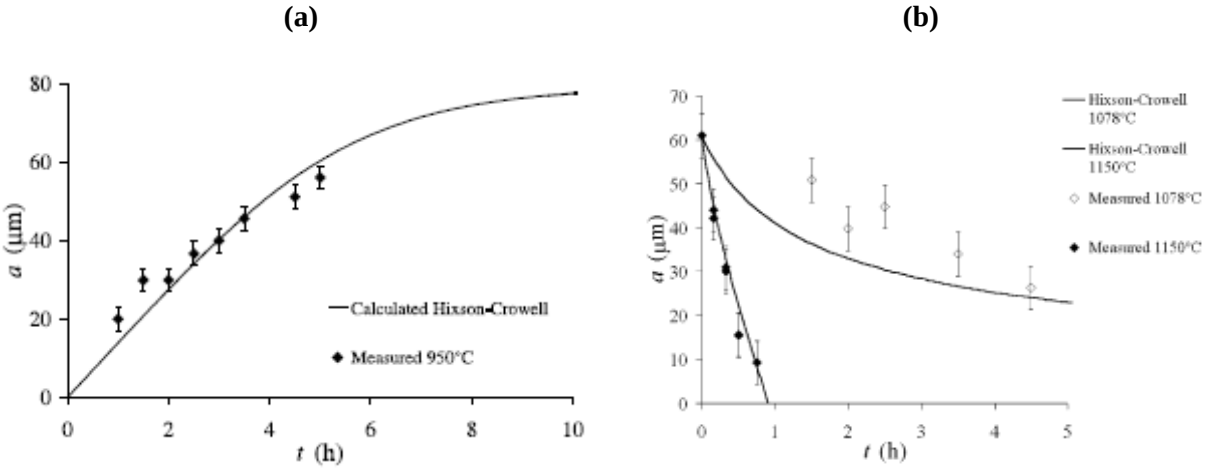


Figure 35 : Evolution de la taille du cristal de spinelle mesurée et calculée en fonction du temps (a) lors de la croissance du cristal à 950 °C et (b) lors de la dissolution à 1150 °C et 1078 °C [105].

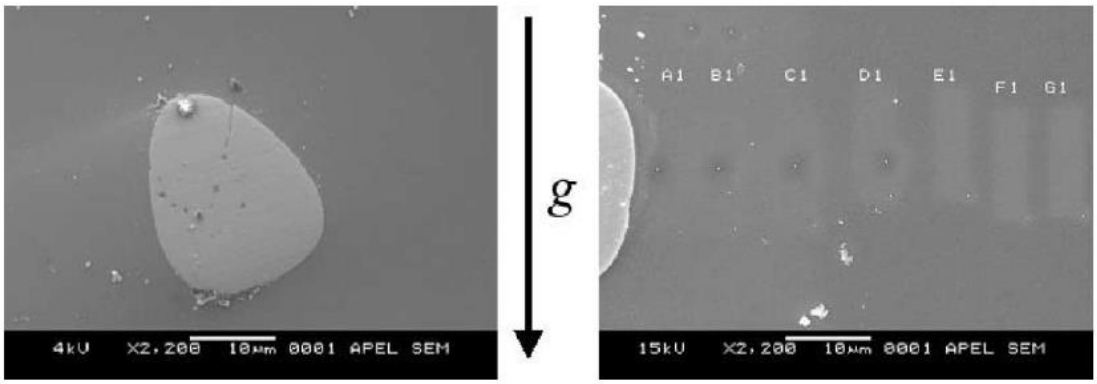


Figure 36 : Images MEB de la dissolution de cristaux de type spinelle et aires où la composition a été déterminée (A1 à G1) par EDS [105].

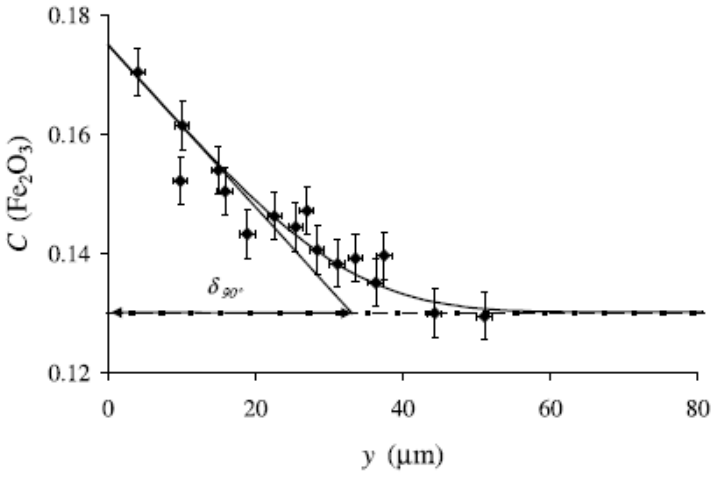


Figure 37 : Profil de concentration de Fe_2O_3 à partir du cristal de spinelle se dissolvant [105].

4.1.3. Influence de la vitesse de chauffe sur la dissolution des spinelles

Dans leurs travaux, Pokorný *et al.* [96] se sont intéressés à l'influence de la vitesse de chauffe sur la dissolution de cristaux de type spinelle dans un verre Hanford simplifié de type borosilicate de sodium riche en alumine. La Figure 38 montre la variation de la fraction de spinelle en fonction de la température pour deux vitesses de chauffe (5 et 15 K/min). Les fractions de spinelle à 1150 °C et 1200 °C pour les échantillons chauffés à 15 K/min sont supérieures à celles obtenues avec une vitesse de chauffe de 5 K/min. Ceci indique que **la dissolution des spinelles est affectée par la vitesse de chauffe. Les spinelles ont plus de temps pour se dissoudre lorsque la vitesse de chauffe est plus faible.** Pokorný *et al.* se sont également intéressés à la dissolution des particules de quartz qui est décrite dans la partie suivante.

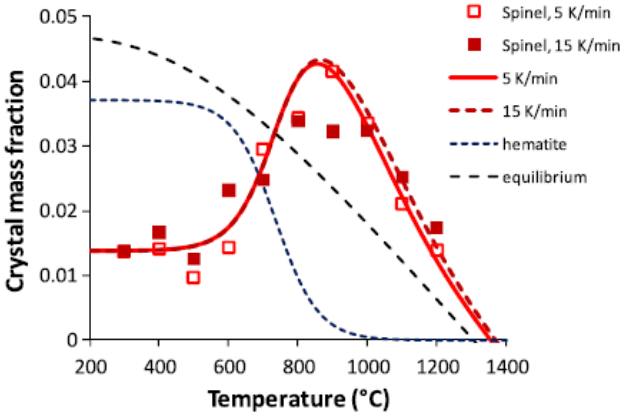


Figure 38 : Fraction de spinelle en fonction de la température pour deux vitesses de chauffe (5 et 15 K/min) [96].

4.2. Etude de la dissolution du quartz

Les exemples de travaux présentés ci-après montrent que divers facteurs peuvent affecter la dissolution des cristaux dans le verre (vitesse de chauffe, taille de grains, taux de nitrates, bulles…).

4.2.1. Influence de la température et de la vitesse de chauffe

Dans leur étude, Pokorný *et al.* [96] se sont également intéressés à la dissolution des particules de quartz. Ils ont cherché à évaluer l'influence de la température et de la vitesse de chauffe sur l'évolution de la fraction de quartz dissous. Les expériences ont été menées pour deux rampes de montée en température (5 K/min et 15 K/min) dans la gamme de température [100 °C-1200 °C]. Il a été montré qu'il existe une taille de particule de quartz optimale (75 µm) pour atteindre une vitesse de dissolution maximale, conformément aux travaux de Schweiger *et al.* [107]). Pokorný *et al.*

s'intéressent uniquement à la dissolution de particules de quartz qui présentent cette taille optimale. Ils ont représenté la dissolution des particules de quartz à l'aide d'un modèle cinétique simple où un coefficient (le facteur pré-exponentiel A) varie en fonction de la vitesse de chauffe :

$$\frac{ds}{dt} = A(1-s)^n \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \qquad \textit{Équation 28}$$

où *s* est la fraction de quartz résiduel, *t* le temps, *T* la température, *A* le facteur pré-exponentiel qui varie avec la vitesse de chauffe tout en gardant l'énergie d'activation constante, *n* l'ordre (apparent) de la réaction et $B=E_a/R$ où E_a est l'énergie d'activation et R la constante universelle des gaz parfaits.

Les résultats montrent que la fraction de quartz non dissous se décale aux plus hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe puisque, comme précédemment dans le cas des spinelles, les cristaux ont eu moins de temps pour se dissoudre.

Les travaux de Pokorný *et al.* [96] ont montré que la dissolution de particules de quartz de granulométrie constante est affectée par la vitesse de chauffe. Une vitesse de chauffe plus élevée nécessitera une augmentation de la température pour dissoudre une même quantité de quartz.

4.2.2. Influence de la granulométrie

Hrma *et al.* [108] se sont également intéressés à la dissolution des particules de quartz au cours de l'élaboration de verres nucléaires de type alumino-borosilicaté (de composition en % massiques $30SiO_2$-$15B_2O_3$-$10Na_2O$-$24Al_2O_3$-$6CaO$-$6Fe_2O_3$-9autres). Ils ont cherché à déterminer l'influence de la granulométrie des particules de quartz sur leur dissolution dans le verre pour une vitesse de chauffe constante (5 K/min).

Quatre groupes de mélanges ont été caractérisés à savoir :

- Le groupe **A0** comprend 3 mélanges contenant des nitrates et des carbonates. Les trois mélanges présentent des granulométries différentes de particules de quartz (5, 75 et 195 µm).
- Le groupe **A0-AN1** comprend 5 mélanges avec des nitrates et des carbonates limités (seulement ceux venant du déchet). Les mélanges ont des granulométries distinctes : 5, 45, 75, 150 et 195 µm. Du sucre a été ajouté aux mélanges tel que le rapport carbone/azote (C/N) soit toujours égal à 1.
- Le groupe **A0-AN2** comprend 5 mélanges avec des nitrates mais sans carbonates. La granulométrie des particules de quartz est de 75 µm. Du sucre a été ajouté tel que C/N=0 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,00 et 1,25.
- Le groupe **A0-AC** comprend un seul mélange contenant uniquement des carbonates (absence de nitrates) sans ajout de sucre. La taille des particules de quartz est de 75 µm.

La fraction de quartz non dissous au cours des traitements thermiques, représentée sur la Figure 39 en fonction de la température, a été déterminée par analyse DRX associée à un affinement Rietveld. Des hypothèses simplificatrices stipulent que la forme et le nombre des particules de quartz ne changent pas significativement au cours de la dissolution et que les particules sont entièrement dissoutes en même temps (dissolution congruente). Les courbes montrent que plus la taille des particules du mélange est petite, plus la fraction de quartz dissoute à une température donnée est importante. Le taux de dissolution, c'est-à-dire, le taux auquel le quartz est converti de l'état solide à l'état dissous, est représenté sur la Figure 40 en fonction de la température pour les mélanges du groupe A0-AN1. Il est constaté que plus la granulométrie est faible, plus la dissolution des particules de quartz s'effectue rapidement et à basse température.

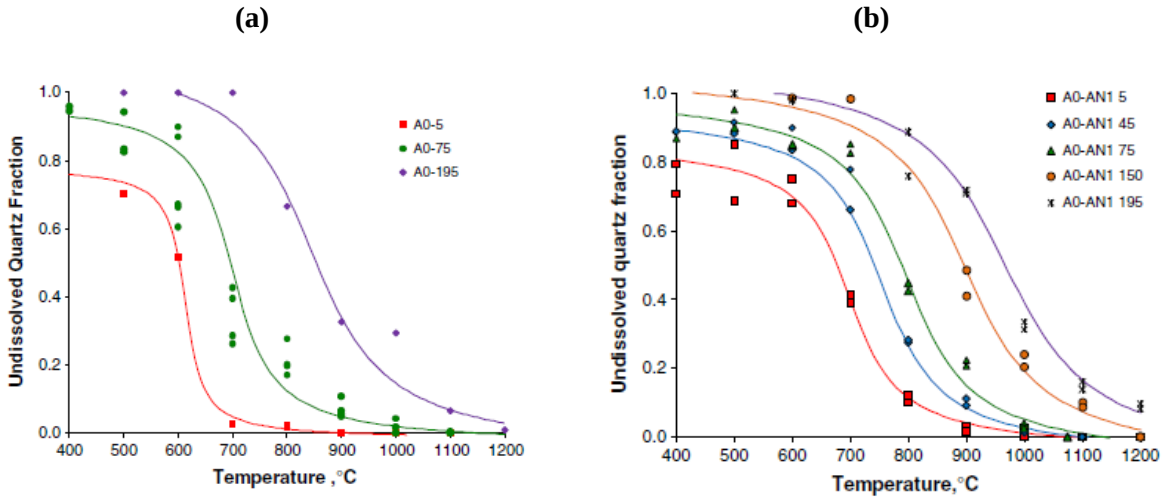


Figure 39 : Variations de la fraction de quartz non dissous en fonction de la température pour les mélanges du groupe (a) A0 et (b) A0-AN1. Les lignes sont obtenues en ajustant les données à l'aide d'une fonction arc tangente [108].

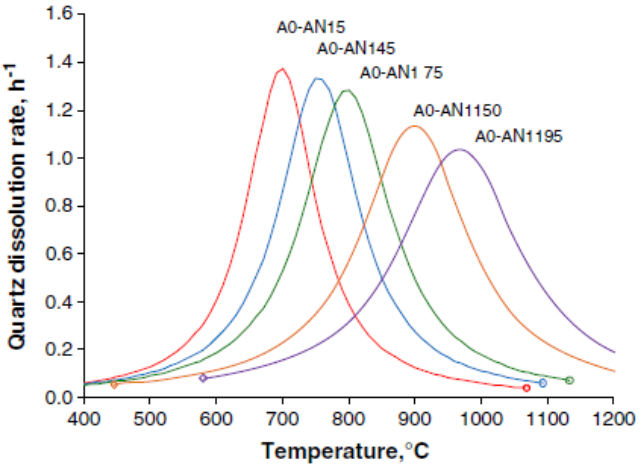


Figure 40 : Taux de dissolution du quartz dans les mélanges du groupe A0-AN1 pour des tailles de particules initiales de 5, 45, 75, 150 et 195 µm (de gauche à droite) [108].

Les travaux de Hrma *et al.[108]* ont permis de fournir une méthode (basée sur des analyses DRX associées à un affinement de type Rietveld) pour déterminer expérimentalement la taille optimale des particules de quartz dans un bain de verre en tenant compte de la vitesse de dissolution et de l'homogénéité de la fonte verrière. Une fonction approximative simple a été proposée pour quantifier le comportement du quartz dans un mélange vitrifiable au cours d'une vitesse de chauffe constante.

4.2.3. Autres paramètres influents (bulles, nitrates…)

Une étude menée par Hrma *et al.* [108] prend également en compte l'**addition de sucre, de nitrates et de carbonates** dans le mélange. Ils montrent que la dissolution des particules de quartz ne semble pas affectée par la présence de sucre (dont le rôle dans le procédé de vitrification a été présenté au *Chapitre 1*). De plus, le quartz ne se dissout pas différemment dans les mélanges contenant des carbonates (en l'absence de nitrates). En revanche les mélanges contenants des nitrates fondent plus lentement que ceux contenant des carbonates et des hydroxydes (en plus des nitrates).

L'influence des **bulles** et des mousses sur les cinétiques de dissolution du quartz a également été étudiée [109]. Dans certains cas, la mousse est considérée comme un phénomène indésirable dans la production verrière car elle isole le mélange infondu du flux de chaleur provenant du verre fondu, ce qui ralentit le taux de dissolution. Dans d'autres cas, des études [107, 110, 111] ont montré que la mousse aide à l'homogénéisation de la fonte et la dissolution de particules solides résiduelles. Henager *et al.* [112] se sont intéressés aux effets de la taille des particules de quartz sur la formation de mousse au cours de l'élaboration d'un verre nucléaire. Ils ont montré que les particules de taille micrométrique

(5 µm) ont le plus grand effet en engendrant la formation de grands volumes de mousse à cause de la dissolution rapide du quartz.

Des recherches menées par Pokorný *et al.* [113] ont permis de modéliser les cinétiques de réactions engendrant un dégagement de gaz dans la zone réactionnelle en utilisant des données issues d'analyses thermogravimétriques (ATG) non isothermes. Leurs travaux ont montré que les réactions peuvent être considérées comme un chevauchement de réactions mutuellement indépendantes et cinétiquement simples. Le taux de réaction global est considéré comme la somme des taux de réaction de chaque réaction individuelle. Dans leurs travaux, Chun *et al.* [114] couplent l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) afin d'étudier les réactions lors de l'élaboration de verres nucléaires en estimant les énergies d'activation des réactions individuelles ainsi que les paramètres cinétiques à l'aide du modèle développé par Pokorný.

4.3. Etude de la dissolution d'un verre borosilicaté en milieu aqueux

En plus de l'étude de la dissolution de cristaux dans une fonte verrière, il peut être également pertinent de s'intéresser à la modélisation des cinétiques de dissolution d'un verre dans un liquide (ici l'eau). Ils existent de nombreuses études sur ce sujet mais nous ne présentons qu'un seul exemple.

L'altération dans une solution aqueuse de verres nucléaires borosilicatés appartenant au système $xNa_2O–yB_2O_3–(1\text{-}x\text{-}y)SiO_2$ avec $0{,}10 < x \sim y < 0{,}25$ a été étudiée par Ledieu *et al.* [115] à température (90 °C) et pH (8,5) constants. Les cinétiques de dissolution du verre sont obtenues en suivant les concentrations des trois cations (Si, B et Na) dans la solution en fonction du temps. Ces concentrations sont mesurées par ICP.

La Figure 41 montre qu'un régime de saturation est atteint pour les trois cations quelle que soit la composition du verre. Les cinétiques de dissolution peuvent alors être ajustées au moyen d'une loi cinétique du premier ordre donnée par l'Équation 29 :

$$LF\ (i,t) = LF^*(i)\left(1 - e^{\frac{-t}{\tau_i}}\right) \qquad \textit{Équation 29}$$

LF (i,t) : concentration en élément i intégrée à l'instant t

$LF^*(i)$: concentration en élément i intégrée à saturation

τ_i : temps caractéristique de la dissolution de l'élément i

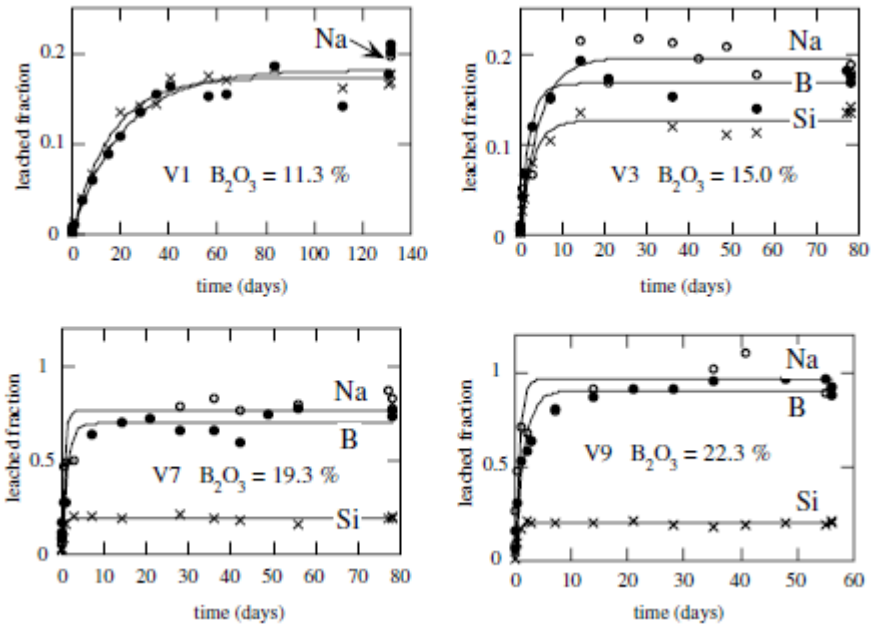


Figure 41 : Cinétiques de dissolution de quatre verres pour un rapport surface spécifique du verre/ volume de la solution de S/V = 100 m^{-1}. Les concentrations dissoutes sont tracées en fonction du temps pour Si (X), B(●) et Na (○). Les lignes sont obtenues en ajustant les données avec l'Équation 29[115].

5. Conclusion - Résumé

L'analyse bibliographique montre qu'il existe peu de données concernant les études de réactivité chimique à haute température entre une fritte de verre et un calcinat complexe. La littérature fait surtout état de la dissolution de phases cristallines de type quartz et spinelle dans le cas de verres élaborés en alimentation liquide et des paramètres pouvant influencer les réactions (température, vitesse de chauffe, taille des grains…). Néanmoins, ces dernières années, des études ont été menées pour mieux connaître l'origine de la « yellow phase » mais la compréhension des phénomènes mis en jeu, loin d'être triviale, nécessite encore des explications supplémentaires. Plusieurs pistes ont pourtant été explorées dans l'optique de minimiser sa formation mais, à ce jour, aucune des solutions proposées n'a été retenue industriellement. De nombreux travaux ont par ailleurs permis de décrire le comportement de l'oxyde de molybdène seul dans les verres [60] ou couplé avec des terres rares [55] d'un point de vue structural et thermodynamique mais peu de données sont disponibles concernant les aspects cinétiques. L'objectif de cette thèse vise à approfondir les connaissances sur les mécanismes et les cinétiques associés à la dissolution des phases qui constituent la « yellow phase ». A la lumière des résultats présentés dans cette synthèse bibliographique, et compte tenu de l'hétérogénéité du calcinat, nous avons choisi de mener l'étude de la dissolution du calcinat dans la fritte de verre à partir d'expériences isothermes, avec une granulométrie constante des précurseurs comme présenté au *Chapitre 3*.

6. Références bibliographiques

1. Zarzycki, J., *Les verres et l'état vitreux*. 1982, Paris: Masson.
2. Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass.* Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
3. Barton, J. and C. Guillemet, *Le verre - Science et technologie*. 2005, Les Ulis: EDP Sciences.
4. Haussonne, J.M., et al., *Traité des Matériaux. Céramiques et verres: Principes et techniques d'élaboration.* 2005.
5. Varshneya, A.K., in *Fundamentals of Inorganic Glasses*. 1994, Academic Press: San Diego.
6. Schramm, C.M., B. Dejong, and V.E. Parziale, *Si-29 magic angle spinning nmr-study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates.* Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**(16): p. 4396-4402.
7. Dupree, R. and D. Holland, *Glass and Glass Ceramics*. Vol. 1. 1989, London: Chapman and Hall.
8. Maekawa, H., et al., *The structural groups of alkali silicate-glasses determined from Si-29 MAS-NMR.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **127**(1): p. 53-64.
9. Maehara, T., et al., *Proceeding congrès ICG Strasbourg.* 2007
10. Yano, T., S. Shibata, and T. Maehara, *Structural equilibria in silicate glass melts investigated by Raman spectroscopy.* Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(1): p. 89-95.
11. Warren, B.E., *Summary of work on atomic arrangement in glass.* J. Am. Ceram. Soc., 1941. **24**(8): p. 256-261.
12. Greaves, G.N., *EXAFS and the structure of glass.* J. Non-Cryst. Solids, 1985. **71**(1-3): p. 203-217.
13. Yun, Y.H. and P.J. Bray, *Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1978. **27**(3): p. 363-380.
14. Lowenstein, W., *The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates.* American Mineralogist, 1954. **39**: p. 92-96.
15. Engelhardt, G. and D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. 1987: John Wiley & Sons, New York.
16. Engelhardt, G., et al., *Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high-resolution solid-state Si-29 and Al-27 magic angle spinning nuclear magnetic-resonance.* Physics and Chemistry of Glasses, 1985. **26**(5): p. 157-165.
17. Day, D.E. and G.E. Rindone, *Properties of Soda Aluminosilicate Glasses: I, Refractive Index, Density, Molar Refractivity, and Infrared Absorption Spectra.* Journal of the American Ceramic Society. **45**(10): p. 489 - 496.
18. McDowell, J.F. and G.H. Beall, *Immiscibility and crystallization in Al2O3–SiO2 glasses.* Journal of the American Ceramic Society, 1969. **52**: p. 17–25

19. Risbud, S.H. and J.A. Pask, *Calculated thermodynamic data and metastable immiscibility in system SiO_2-Al_2O_3.* Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(9-10): p. 418-424.

20. Touzo, B., et al., *High-temperature Al-27 NMR time-resolved study - application to the CaO-Al_2O_3 binary-system.* Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 1995. **92**(10): p. 1871-1876.

21. Neuville, D.R., L. Cormier, and D. Massiot, *Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A Al-27 MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2004. **68**(24): p. 5071-5079.

22. Neuville, D.R., L. Cormier, and D. Massiot, *Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by Al-27 MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy.* Chemical Geology, 2006. **229**(1-3): p. 173-185.

23. Toplis, M.J., D.B. Dingwell, and T. Lenci, *Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(13): p. 2605-2612.

24. Bray, P.J., *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts*. 1997: A.C.Wright, S.A. Feller, A.C. Hannon, Society of Glass Technology.

25. Krogh-Moe, J., *The structure of vitreous and liquid boron oxide.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1969. **1**(4): p. 269-284.

26. Konijnendijk, W.L., *Structure of Borosilicate Glasses.* Philips Research Reports, 1975: p. 1-243.

27. Zhong, J.H. and P.J. Bray, *Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **111**(1): p. 67-76.

28. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*. 1997: Royal Society of Chemistry.

29. Bertmer, M., et al., *Short and medium range order in sodium aluminoborate glasses. 2. Site connectivities and cation distributions studied by rotational echo double resonance NMR spectroscopy.* Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(28): p. 6541-6553.

30. Du, L.S. and J.F. Stebbins, *Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution B-11, Al-27 and O-17 NMR study.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(43-45): p. 3508-3520.

31. Chan, J.C.C., M. Bertmer, and H. Eckert, *Site Connectivities in Amorphous Materials Studied by Double-Resonance NMR of Quadrupolar Nuclei: High-Resolution 11B ↔ 27Al Spectroscopy of Aluminoborate Glasses.* Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(22): p. 5238-5248.

32. Haller, W., et al., *Metastable Immiscibility Surface in the System Na_2O-B_2O_3-SiO_2.* Journal of the American Ceramic Society, 1970. **53**(1): p. 34-39.

33. Xiao, S.Z., *A discussion about the structural model of nuclear magnetic-resonance studies of glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **45**(1): p. 29-38.

34. Dell, W.J., P.J. Bray, and S.Z. Xiao, *^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **58**(1): p. 1-16.

35. Bunker, B.C., et al., *Multinuclear Nuclear-Magnetic-Resonance and Raman Investigation of Sodium Borosilicate Glass Structures.* Physics and Chemistry of Glasses, 1990. **31**(1): p. 30-41.

36. Du, L.-S. and J.F. Stebbins, *Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **315**(3): p. 239-255.

37. Du, W.-F., et al., *Study of Al_2O_3 effect on structural change and phase separation in Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glass by NMR.* Journal of Materials Science, 2000. **35**(19): p. 4865-4871.

38. El-Damrawi, G., et al., *11B, 29Si and 27Al nuclear magnetic resonance studies of Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 glasses.* Physics and Chemistry of Glasses, 1993. **34**(2): p. 52-57.

39. Yamashita, H., et al., *Nuclear magnetic resonance studies of alkaline earth phosphosilicate and aluminoborosilicate glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 48-59.

40. Yamashita, H., et al., *Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or M'2O) • $0.673SiO_2$ • $(0.188 - x)Al_2O_3$ • xB_2O_3 (M = Mg, Ca, Sr and Ba, M' = Na and K) glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **331**(1-3): p. 128-136.

41. Delaye, J.M., et al., *Investigation of multicomponent silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamics.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **293**: p. 290-296.

42. Camara, B., W. Lutze, and J. Lux, *An investigation on the valency state of molybdenum in glasses with or without fission products*, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management II*. 1979, Ed. C. J. M. Northrup. Plenum Press. New York

43. Kawamoto, Y., K. Clemens, and M. Tomozawa, *Effects of MoO_3 on phase separation of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses.* Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**: p. 292-296.

44. Horneber, A. and B.L. Camara, W., *Investigation on the oxidation state and the behaviour of molybdenum in silicate glass.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1982. **11**: p. 279-288.

45. Short, R.J., R.J. Hand, and N.C. Hyatt, *Molybdenum in Nuclear Waste Glasses-Incorporation and Redox State.* Materials Research Society Symposium Proceedings 2003. **757**: p. 141-146.

46. Short, R.J., et al., *Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions.* Journal of Nuclear Materials, 2005. **340**(2–3): p. 179-186.

47. Calas, G., et al., *Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study.* Journal of Nuclear Materials, 2003. **322**(1): p. 15-20.

48. Short, R.J., et al., *Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions.* Journal of Nuclear Materials, 2005. **340**: p. 179-186.

49. Farges, F., et al., *Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. I. Influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum.* The Canadian Mineralogist, 2006. **44**: p. 731-753.

50. Sawaguchi, N., T. Yokokawa, and K. Kawamura, *Mo K-edge XAFS in Na_2O-K_2O-SiO_2 glasses.* Physics and Chemistry of Glasses, 1996. **37**(1): p. 13-18.

51. Pauling, L., *The principles determining the structure of complex ionic crystals.* J. Am. Chem. Soc, 1929. **51**(4): p. 1010-1026.

52. Brown, I. and R. Shannon, *Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides.* Acta Crystallographica, 1973. **Section A, A29**: p. 266-282.

53. Farges, F., et al., *Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. I. Influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum.* Canadian Mineralogist, 2006. **44**: p. 731-753.

54. Caurant, D., et al., *Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS NMR and Raman spectroscopies.* Journal of Nuclear Materials, 2010. **396**(1): p. 94-101.

55. Chouard, N., *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.

56. Schuller, S., *Processus de démixtion dans les verres*, in *Du verre au cristal*. 2013, EDP Sciences, Les Ulis. p. 77.

57. Gibbs, J.W., The collected works of J. Willard Gibbs. Yale University Press., 1948.

58. Schuller, S., et al., *Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO_3, P_2O_5, ZrO_2, CaO.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(2-9): p. 296-300.

59. Kukizaki, M., *Large-scale production of alkali-resistant Shirasu porous glass (SPG) membranes: Influence of ZrO_2 addition on crystallization and phase separation in Na_2O–CaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2 glasses; and alkali durability and pore morphology of the membranes.* Journal of Membrane Science, 2010. **360**(1–2): p. 426-435.

60. Magnin, M., *Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2009.

61. Cousi, C., F. Bart, and J. Phalippou, *Phase separation and crystallisation induced by adding molybdenum and phosphorus to a soda-lime-silica glass.* Glass Technology, 2004. **45**(2): p. 65-67.

62. Caurant, D., et al., *Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO_2-Na_2O-CaO-B_2O_3 glasses.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(3): p. 774-783.

63. Pinet, O., et al., *Leaching behavior of a polyphase glass–ceramic containment matrix.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**: p. 3095-3102.

64. Do Quang, R., et al., *Vitrification of HLW Produced by Uranium/Molybdenum Fuel Reprocessing in COGEMA's Cold Crucible Melter*. 2003, Waste Management 2003 Symposium, Tucson, AZ, USA.

65. Magnin, M., et al., *Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by ^{95}Mo MAS NMR.* Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(12): p. 4274.

66. Quintas, A., et al., *NMR Study of a Rare-Earth Aluminoborosilicate Glass with Varying CaO-to-Na_2O Ratio.* Applied Magnetic Resonance, 2007. **32**(4): p. 613.

67. Le Grand, M., *Les platinoïdes et le molybdène dans des verres d'intérêt nucléaire - Etude structurale.* Thèse de doctorat de l'Université Paris 7, 1999.

68. Achary, S.N., et al., *High temperature crystal chemistry and thermal expansion of synthetic powellite ($CaMoO_4$): A high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) study.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**: p. 774-781.

69. Pascal, P., Complément au nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1979. **5**: p. 78-113.

70. Petrosyan, Y.G., E.V. Tkachenko, and V.M. Zhukovskii, *Phase diagrams of the systems Na_2MoO_4-$MMoO_4$ (M is Ca, Sr, or Ba).* Inorganic Materials, 1975. **11**(9): p. 1381-1384.

71. Bramnik, K.G. and H. Ehrenberg, *Study of the Na_2O—MoO3 System. $Na_6Mo_{11}O_{36}$ — a New Oxide with Anatase-related Structure, and the Crystal Structures of Na_2MoO_4.* Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2004. **630**: p. 1336-1340.

72. d'Espinose de Lacaillerie, J.B., et al., *95Mo magic angle spinning NMR at high field: improved measurements and structural analysis of the quadrupole interaction in monomolybdates and isopolymolybdates.* The Journal Of Physical Chemistry. B, 2005. **109**(29): p. 14033-14042.

73. Zhukovskii, V.M., T.M. Yanushkevich, and T.F. Tel'nykh, *Phase diagram of the MoO_3-SrO system.* Zh. Neorg. Khim. , 1972. **17**(10): p. 2827-2830.

74. Schieber, M. and L. Holmes, *Crystal Growth and Magnetic Susceptibilities of Some Rare-Earth Sodium Molybdenum Scheelites.* Journal of Applied Physics, 1964. **35**(3): p. 1004-1005.

75. Shi, F., J. Meng, and R. Y., *The preparation, crystal structures, and some physical properties of lanthanide.* Mater. Res. Bull. , 1995. **30**: p. 1401.

76. Mendoza, C., *Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares : applications au comportement à long terme de matrices de confinement de déchets nucléaires.* Thèse de doctorat de l'Université Lyon 1, 2010.

77. Henry, N., et al., *Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **333**: p. 199-205.

78. Bardez, I., *Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2004.

79. Quintas, A., *Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare.* Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, 2007.

80. Chouard, N., et al., *Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO_3 in an aluminoborosilicate glass.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(14): p. 2752-2762.

81. Hand, R.J., et al., *Molybdenum in glasses containing vitrified nuclear waste.* Glass Technology, 2005. **46**(2): p. 121.

82. Pegg, I.L., G. Hao, and K. Matlack, Patent 20130303822 - Assegnees Energy Solution LLC – System and method for vitrification of wast, 2013.

83. Yamazaki, A., et al., Patent 20100285945 – Assegnees Energy Solution LLC – Mitigation of secondary phase formation during waste vitrification 2010.

84. Pegg, I.L., Gan, H., Matlack, K.S., Endo, Y., Fukui, T., Ohashi, A., Joseph, I., et Bowan, B.W., *Mitigation of Yellow Phase Formation at the Rokkasho HLW Vitrification Facility* . WM-2010 Conference , March 7-11, Phoenix. 2010.

85. Vienna, J.D., *Nuclear Waste Vitrification in the United States: Recent Developments and Future Options.* International Journal of Applied Glass Science, 2010. **1**(3): p. 309-321.

86. Pieraggi, B., *Chimie cinétique des systèmes hétérogènes.* [en ligne]. In : Formation continue de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Disponible sur : http://www.formation-continue.inp-toulouse.fr/fr/ensiacet/tronc-commun/cinetique-heterogene.html. (Page consultée le 28/01/2014).

87. Soustelle, M., *Cinétique hétérogène 1 : modélisation des mécanismes*. 2006: Lavoisier, Paris.

88. Fick, A., *On liquid diffusion (reprinted from the London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol 10, p30, 1855).* Journal of Membrane Science, 1995. **100**(1): p. 33-38.

89. Noyes, A. and W. Whitney, *The rate of solution of solid substances in their own solutions.* Journal of the American Ceramic Society, 1897. **19**: p. 930.

90. Bruner, L. and S. Tolloczko, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit Fester Körper.* Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1900. **35**: p. 283-290.

91. Nernst, W., *Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* Zeitschrift für physikalische Chemie, 1904. **47**: p. 52-55.

92. Brunner, E., *Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1904. **47**: p. 56-102.

93. Hixson, A.W. and J.H. Crowell, *Dependence of reaction velocity upon surface and agitation (I) theorical consideration.* Industrial and Engineering Chemistry, 1931. **23**: p. 923-931.

94. Dokoumetzidis, A. and P. Macheras, *A century of dissolution research: From Noyes and Whitney to the Biopharmaceutics Classification System.* International Journal of Pharmaceutics, 2006. **321**(1-2): p. 1-11.

95. Hrma, P., J. Bartoň, and T.L. Tolt, *Interaction between solid, liquid and gas during glass batch melting.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **84**: p. 370-380.

96. Pokorny, R., et al., *Kinetic model for quartz and spinel dissolution during melting of high-level-waste glass batch.* Journal of Nuclear Materials, 2013. **443**(1-3): p. 230-235.

97. Bickford, D.F. and C.M. Jantzen, *Devitrification behavior of SRL defense waste glass.* Scientific basis for nuclear waste management VII, MRS symposium proceedings, New York: North-Holland, 1984. **26**: p. 557.

98. Marra, S.L., M.K. Andrews, and C.A. Cicero, *Time-temperature-transformation diagrams for DWPF projected glass compositions.* Environmental and waste management issues in the ceramic industry, Ceramic Transactions, Westerville, OH: American Ceramic Society, 1994. **39** p. 283

99. Turcotte, R.P., J.W. Wald, and R.P. May, *Devitrification of nuclear waste glasses.* Scientific basis for nuclear waste management, New York: Plenum, 1980. **2**: p. 141.

100. Reynolds, J.G. and P. Hrma, *The kinetics of spinel crystallization from a high-level waste glass.* Scientific basis for nuclear waste management XX, MRS symposium proceedings, Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1997. **465**: p. 65

101. Hrma, P., et al., *Property/composition relationships for Hanford high-level waste glasses melting at 1050°C.* PNL-10359, Vol. 1& 2. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington (1994).

102. Kloužek, J., et al., *Crucible study of spinel settling in molten high-level waste glass.* Environmental issues and waste management technologies in ceramic and nuclear industries VI, Ceramic Transactions. Westerville, OH: American Ceramic Society, 2001. **119**: p. 301.

103. Hrma, P., et al., *Liquidus temperature of high-level waste borosilicate glasses with spinel primary phase.* Scientific basis for nuclear waste management XXIII, MRS symposium proceedings, Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 2000. **608**: p. 671.

104. Alton, J., T. J. Plaisted, and P. Hrma, *Kinetics of growth of spinel crystals in a borosilicate glass.* Chemical Engineering Science, 2002. **57**(13): p. 2503-2509.

105. Alton, J., T.J. Plaisted, and P. Hrma, *Dissolution and growth of spinel crystals in a borosilicate glass.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **311**(1): p. 24-35.

106. Borom, M.P. and J.A. Pask, *Kinetics of Dissolution and Diffusion of the Oxides of Iron in Sodium Disilicate Glass.* Journal of the American Ceramic Society, 1968. **51**(9): p. 490-498.

107. Schweiger, M.J., et al., *Cluster formation of silica particles in glass batches during melting.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**: p. 1359-1367.

108. Hrma, P., et al., *Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(3): p. 820-828.

109. Gerrard, A.H. and I.H. Smith, *Laboratory techniques for studying foam formation and stability in glass melting.* Glastechnische Berichte, 1983. **56K**: p. 13-18.

110. Hrma, P., et al., *Effect of glass-batch makeup on the melting process.* Ceramics-Silikaty, 2010. **54**: p. 193-211.

111. Matlack, K.S., et al., *DM100 and DM1200 melter testing with high waste loading glass formulations for Hanford high-aluminum HLW streams.* VSL-10R1690-1, Vitreous State Laboratory, The Catholic University of America, Washington, DC., 2010.

112. Henager, S.H., et al., *Conversion of batch to molten glass, I: Volume expansion.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**: p. 829-835.

113. Pokorný, R., D.A. Pierce, and P. Hrma, *Melting of glass batch: Model for multiple overlapping gas-evolving reactions.* Thermochimica Acta, 2012. **541**(0): p. 8-14.

114. Chun, J., et al., *Cold-cap reactions in vitrification of nuclear waste glass: Experiments and modeling.* Thermochimica Acta, 2013. **559**: p. 32-39.

115. Ledieu, A., et al., *Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **343**(1-3): p. 3-12.

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre a pour but de présenter la stratégie développée pour étudier la réactivité chimique entre les calcinats et les frittes de verre. Dans une première partie, le choix des compositions des précurseurs est présenté. Dans une deuxième partie, les modes d'interactions entre les précurseurs dans le four de vitrification et les simplifications considérées pour notre étude sont décrits. A partir d'un système simplifié modèle, nous présentons et schématisons les interactions possibles entre les différents composés constitutifs du calcinat et celles avec la fritte de verre ainsi que les différents tests réactionnels mis en place pour cette étude. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description des différentes techniques expérimentales et analytiques mises en œuvre pour la réalisation de ces travaux.

1. Présentation du domaine de composition étudié

1.1. Choix du système d'étude

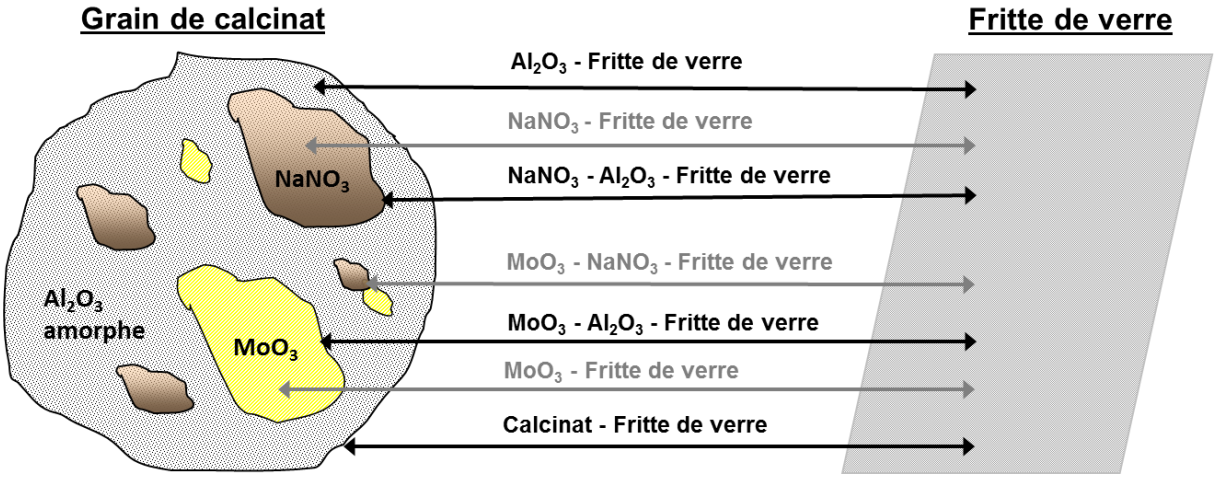
En sortie du calcinateur, le calcinat obtenu à partir d'une solution de nitrates partiellement convertis en oxydes, est extrêmement complexe et constitué d'une trentaine d'éléments chimiques de nature diverse, détaillée dans le Tableau 6. Il est constitué en grande partie d'alumine amorphe Al_2O_3 issue de la décomposition de $Al(NO_3)_3,9H_2O$ [1], adjuvant de dilution [2]. L'alumine amorphe sert de support lors de la fusion des nitrates présents dans le calcinat [3]. Elle permet ainsi de limiter le collage des nitrates sur les parois du tube du calcinateur, et en particulier celui du nitrate de sodium, $NaNO_3$, présent en quantité importante dans le calcinat.

Dans cette étude, nous avons décidé de conserver ces deux composés de base que sont le nitrate de sodium et l'alumine amorphe, comme dans les précédents travaux d'A. Monteiro [4], et de complexifier progressivement le calcinat par ajout d'oxydes de molybdène et/ou néodyme, ces deux éléments étant à l'origine d'hétérogénéités dans le verre (cf. *Chapitre 1*). Le néodyme a été choisi car c'est l'élément des terres rares majeur présent dans les solutions de produits de fission (cf. Tableau 6).

Tableau 6 : Composition (% massique d'oxyde) du calcinat complexe.

Famille	Réactifs	Oxydes	% massique d'oxyde
Alcalins	**$NaNO_3$**	**Na_2O**	**18,559**
	$CsNO_3$	Cs_2O	5
	$RbNO_3$	Rb_2O	0,701
Alcalino-terreux	$Sr(NO_3)_2$	SrO	1,686
	$Ba(NO_3)_2$	BaO	3,597
Métaux de transition	**$H_3[PMo_{12}O_{40}]$**	**MoO_3**	**9,323**
	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	NiO	0,355
	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	Cr_2O_3	0,221
	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Fe_2O_3	1,327
	$Zr(NO_3)_2.4H_2O$	ZrO_2	9,388
	$RuNO(NO_3)_3$	RuO_2	5,472
	$Pd(NO_3)_2$	Pd	2,673
		Rh	0,846
	$AgNO_3$	Ag_2O	0,373
		CdO	0,207
		Y_2O_3	1,054
		TcO_2	1,977
Métaux pauvres	$Na_2SnO_3.3H_2O$	SnO_2	0,127
	Sb_2O_3	Sb_2O_3	0,019
	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	**Al_2O_3**	**7,307**
Non-métaux	$Te(OH)_6$	TeO_2	1,123
	H_3PO_4	P_2O_5	0,916
	SeO_2	SeO_2	0,138
Lanthanides	$La(NO_3)_3.6H_2O$	La_2O_3	2,619
	$Nd(NO_3)_3.6H_2O$	**Nd_2O_3**	**8,721**
	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	Ce_2O_3	5,082
	$Pr(NO_3)_3.6H_2O$	Pr_2O_3	2,402
		Pm_2O_3	0,053
		Sm_2O_3	1,706
		Eu_2O_3	0,323
	$Gd(NO_3)_3.6H_2O$	Gd_2O_3	0,626
		Tb_2O_3	0,009
Actinides		UO_2	2,259
		NpO_2	2,124
		PuO_2	0,064
		AmO_2	1,512
		CmO_2	0,111
Total PFA			72,32
Total			100

Afin d'expliquer le choix des compositions et les différents tests réactionnels mis en œuvre pour cette étude, les possibles interactions entre les différents composés constitutifs du calcinat et celles avec la fritte de verre sont décrites et schématisées sur la Figure 42. Il est important de noter que pour simplifier la compréhension, la Figure 42 illustre uniquement l'exemple d'un calcinat enrichi en oxyde de molybdène MoO_3. La schématisation serait similaire avec un calcinat enrichi en Nd_2O_3 ou un calcinat mixte MoO_3-Nd_2O_3.



Transformation au sein du calcinat		**Réaction avec la fritte de verre**
Evolution thermique de $NaNO_3$	}	Réaction $NaNO_3$ - Fritte de verre
Evolution thermique de Al_2O_3		Réaction Al_2O_3 - Fritte de verre
Evolution thermique de MoO_3		Réaction MoO_3 - Fritte de verre
Réaction MoO_3 - $NaNO_3$	}	Réaction MoO_3 - $NaNO_3$ - Fritte de verre
Réaction MoO_3 - Al_2O_3		Réaction MoO_3 - Al_2O_3 - Fritte de verre
Réaction $NaNO_3$ - Al_2O_3		Réaction $NaNO_3$ - Al_2O_3 - Fritte de verre
Réaction MoO_3 - $NaNO_3$ - Al_2O_3	⟷	Réaction calcinat - Fritte de verre

Figure 42 : Schéma descriptif des réactions possibles au sein d'un calcinat enrichi en oxyde de molybdène et lors de l'interaction avec la fritte de verre.

Les réactions possibles pouvant être considérées au sein même du calcinat lors d'une élévation de température sont les suivantes :

- Transformations des composés ($NaNO_3$, Al_2O_3, MoO_3) seuls (p. ex. décomposition, fusion, transformations allotropiques…),
- Réaction entre l'oxyde de molybdène et le nitrate de sodium (MoO_3 - $NaNO_3$),
- Réaction entre l'oxyde de molybdène et l'alumine (MoO_3 - Al_2O_3),
- Réaction entre le nitrate de sodium et l'alumine ($NaNO_3$ - Al_2O_3),
- Réaction simultanée entre l'ensemble des composés présents dans le calcinat (MoO_3 - $NaNO_3$ - Al_2O_3).

Lors de la mise en contact avec un précurseur vitreux, les réactions suivantes peuvent également se produire :

- Réaction entre l'oxyde de molybdène et la fritte de verre (MoO_3 - Fritte de verre) ; de façon similaire, nous pouvons envisager les réactions préférentielles entre nitrate de sodium et fritte de verre ($NaNO_3$ - Fritte de verre) et entre alumine et fritte de verre (Al_2O_3 - Fritte de verre).
- Réaction entre les espèces obtenues à l'issue de l'interaction entre l'oxyde de molybdène et le nitrate de sodium, et la fritte de verre ((MoO_3 - $NaNO_3$) - Fritte de verre).
- Réaction entre les espèces obtenues par réaction entre l'oxyde de molybdène et l'alumine, et la fritte de verre ((MoO_3 - Al_2O_3) - Fritte de verre).
- Réaction entre les espèces obtenues par réaction entre le nitrate de sodium et l'alumine, et la fritte de verre (($NaNO_3$ - Al_2O_3) - Fritte de verre).
- Réaction entre l'ensemble des composés du calcinat et la fritte de verre ((MoO_3 – $NaNO_3$ - Al_2O_3) - Fritte de verre).

Ces réactions dépendent fortement des quantités respectives de chaque constituant (concentrations des composés) et de la température. Elles peuvent ainsi conduire à des schémas réactionnels distincts produisant des espèces finales différentes. Pour mieux les appréhender une simplification est proposée.

1.2. Compositions théoriques des précurseurs

1.2.1. Compositions des calcinats

Comme précisé au paragraphe précédent, le système Na_2O-Al_2O_3 sert de référence pour les calcinats et est progressivement complexifié par ajout d'oxydes de molybdène ou néodyme. Les calcinats sont obtenus par calcination d'une solution nitrique. Le sodium est apporté sous forme de nitrate de sodium $NaNO_3$, l'aluminium sous forme de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$, le molybdène sous forme d'acide phosphomolybdique $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ et le néodyme sous forme de nitrate de néodyme $Nd(NO_3)$,$6H_2O$.

Ces précurseurs ayant des températures de décomposition variables peuvent conduire à la formation de liquides ou de solides lors de l'étape de calcination [2] :

- La température de calcination (450 °C) ne permet pas la décomposition du nitrate de sodium (initiée à 680 °C [5]) qui est liquide à 308°C [6] et décompose partiellement l'acide phosphomolybdique vers 400 °C [7]. Ces deux précurseurs conduisent à des composés liquides qui ont pour effet de colmater le tube du calcinateur : ces composés sont dits collants,
- Les composés non-collants, adjuvants de dilution, tels le nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ou le nitrate de néodyme ($Nd(NO_3)_3.6H_2O$) sont ajoutés dans le calcinateur pour éviter le colmatage lors de la décomposition des composés nitrés collants.

Pour éviter tout collage sur les parois de l'appareil de calcination ou colmatage lors de la calcination de solutions nitriques de type R7T7, il est essentiel que l'apport d'adjuvant de dilution soit tel que les deux rapports ci-dessous soient vérifiés lors de la calcination [4] :

$$\frac{masse\ de\ nitrate\ de\ sodium\ du\ mélange\ exprimée\ en\ termes\ d'oxyde\ Na_2O}{masse\ de\ tous\ les\ nitrates\ dans\ le\ mélange\ exprimée\ en\ oxydes} \leq 0{,}3$$

$$\frac{masse\ des\ nitrates\ du\ mélange\ conduisant\ lors\ de\ leur\ calcination\ à\ des\ oxydes\ collants\ exprimée\ en\ termes\ d'oxydes}{masse\ de\ tous\ les\ nitrates\ dans\ le\ mélange\ exprimée\ en\ termes\ d'oxydes} \leq 0{,}35$$

Pour référence, si on raisonne en termes d'éléments « collants » contre « non-collants », la solution nitrique industrielle (cf. Tableau 6) contient de l'ordre de ~40 % par masse d'éléments collants (nitrates d'alcalins, d'alcalino-terreux et l'acide phosphomolybdique) et ~60 % d'éléments non-collants (nitrate d'aluminium, nitrates de terre rare...).

Nous avons choisi le calcinat C2 précédemment étudié dans le cadre des travaux de A. Monteiro [3], comme calcinat de référence dans le système Na_2O-Al_2O_3. Issu d'une solution très riche en nitrate d'aluminium, composé non collant, il contient 20 % par masse d'élément collant (Na_2O) ce qui est inférieur à la limite (30 %) définie par la règle de calcination exposée ci-dessus. Ce calcinat est ainsi préféré aux autres calcinats de rapport Al_2O_3/Na_2O variable étudiés par Monteiro. Il est le meilleur analogue du calcinat de type R7T7. Pour notre étude, nous le renommons C-0Mo-0Nd.

Sachant que le calcinat complexe contient environ 10 % massiques de MoO_3 et 10 % massiques de Nd_2O_3 (cf. Tableau 6), le calcinat C-0Mo-0Nd a été complexifié de la façon suivante :

- par ajout de 10 % massiques d'oxyde de molybdène puis 20 % massiques pour exacerber l'effet du molybdène sur les transformations du calcinat. Ces calcinats s'appelleront respectivement C-10Mo et C-20Mo. Par souci d'élaboration sur le calcinateur ELVIS, il n'est pas possible d'incorporer plus de 20 % massiques de MoO_3 dans le calcinat au risque de problèmes de collage et de bouchage au sein du calcinateur. Ceci s'explique par le fait que le rapport de produits collants/non collants ne soit pas respecté,
- par ajout de 10 % massiques d'oxyde de néodyme puis 30 % massiques pour exacerber également les phénomènes. Ces calcinats s'appelleront respectivement C-10Nd et C-30Nd,
- par ajout simultané d'oxydes de molybdène et de néodyme à travers les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd.

Le rapport Al_2O_3/ Na_2O de l'ensemble des calcinats est similaire. Les compositions sont données dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Compositions des calcinats en oxydes (% mol.et % mass.).

		Na_2O		**Al_2O_3**		**MoO_3**		**Nd_2O_3**		**$[Al_2O_3]/[Na_2O]$**	
		%mol	*%mass*	*%mol*	*%mass*	*%mol*	*%mass*	*%mol*	*%mass*	*mol.*	*mass.*
Na/Al	C-0Mo-0Nd	29,14	20	70,86	80	0	0	0	0	2,43	4,00
Mo	C-10Mo	29,91	20	63,64	70	6,44	10	0	0	2,13	3,5
	C-20Mo	25,19	16	61,25	64	13,56	20	0	0	2,43	4,00
	Na_2MoO_4 pur	50,00	30	0	0	50,00	70	0	0	0	0
Nd	C-10Nd	31,06	20	66,08	70	0	0	2,86	10	2,13	3,5
	C-30Nd	26,14	14	63,55	56	0	0	10,32	30	2,43	4,00
Mo-Nd	C-10Mo-10Nd	31,94	20	58,24	60	6,88	10	2,94	10	1,82	3
	C-20Mo-10Nd	23,93	14	59,19	56	14,72	20	3,15	10	2,43	4,00

1.2.2. Compositions des frittes de verre

Le choix de la composition de la fritte de verre repose sur l'idée qu'il faille limiter le nombre de réactions entre les éléments du calcinat (Na, Al, Mo, O) et ceux de la fritte de verre tout en restant cohérant avec le système industriel. La composition du verre R7T7 (cf. *Chapitre 1)* étant dominée par les quatre oxydes SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Al_2O_3, le choix a été fait de travailler avec une fritte de verre, nommée F2, qui appartient à ce système quaternaire. Déterminée dans le cadre de la thèse d'A. Monteiro, la composition de la fritte F2 est obtenue par simplification de la fritte commerciale FNOC57 représentative de la fritte industrielle utilisée actuellement dans le procédé de vitrification en pot chaud à la Hague. Les compositions de ces deux frittes de verre sont données dans le Tableau 8. Ces deux frittes présentent un rapport SiO_2/B_2O_3 identique et des viscosités similaires à haute température (cf. *Chapitre 5*). La fritte F2 ne contient pas d'éléments réductibles (limitation des effets redox) et sa teneur volontairement faible en aluminium permet de suivre la dissolution du calcinat vis-à-vis de cet élément (en microanalyse notamment).

En revanche, pour étudier la cristallisation de $CaMoO_4$, il est nécessaire de choisir une fritte de verre qui contienne l'élément calcium, les calcinats simplifiés en étant exempt. Le choix s'est porté sur la fritte complexe FNOC57 en raison de sa composition riche en oxyde de calcium.

Tableau 8 : Compositions des frittes de verre F2 et FNOC57 en oxydes (% mol et % mass.).

Oxydes	**F2**		**FNOC57**	
	% mol	*% mass*	*% mol*	*% mass*
SiO_2	63,93	61,45	60,47	58,84
Na_2O	17,95	17,80	6,97	7,00
B_2O_3	17,03	18,97	16,10	18,15
Al_2O_3	1,09	1,78	2,59	4,28
CaO	0	0	5,76	5,23
Li_2O	0	0	5,29	2,56
ZnO	0	0	2,46	3,24
ZrO_2	0	0	0,35	0,70
[SiO_2]/[B_2O_3]	3,75	3,24	3,75	3,24
[Al_2O_3]/[Na_2O]	0,06	0,10	0,37	0,61

1.3. Synthèse des précurseurs

1.3.1. Réalisation des calcinats

L'ensemble des calcinats est obtenu après calcination des solutions nitriques correspondantes dans une unité pilote de calcination ELVIS (Equipement de Laboratoire de VItrification des Solutions), représentée sur la photographie ci-dessous (cf. Figure 43).

Figure 43 : Prototype de calcination industrielle petite échelle ELVIS.

Le protocole de calcination utilisé pour réaliser les calcinats peut se résumer de la manière suivante :

- Dans la première partie du dispositif, la solution nitrique introduite à température ambiante se trouve sous forme liquide,
- Elle traverse ensuite une zone d'évaporation qui la transforme en une phase pâteuse,
- Elle subit en fin une calcination, entre 450 et 550 °C, qui décompose une partie des nitrates et les transforme en oxydes, ce qui conduit à la formation des grains de calcinat, composé solide contenant majoritairement des oxydes et des nitrates qui ne se sont pas décomposés dans le calcinateur.

1.3.2.Elaboration des frittes de verre

La fritte de verre alumino-borosilicate de sodium F2 a été synthétisée à partir d'un mélange de produits purs de SiO_2 (Millisil, 100%), H_3BO_3 (Prolabo, 99%), Na_2CO_3 (Prolabo, 99,9%) et Al_2O_3 (Prolabo, 99%). Après pesée des poudres (mélange d'environ 150 g) à l'aide d'une balance Sartorius permettant une précision de l'ordre du milligramme, le mélange vitrifiable est ensuite mélangé avec un agitateur mécanique (Turbula) pendant environ 20 minutes pour obtenir un mélange homogène. La fritte de verre est ensuite élaborée à 1300 °C. Cette élaboration est réalisée au moyen d'un creuset Pt/Rh sous air dans un four à moufle Pyrox. Après une rampe à 300 °C/h puis un affinage de 3 h à 1300 °C, la fritte est trempée par coulée sur plaque ce qui permet d'obtenir une vitesse de trempe de l'ordre de 10^3 °C/min. L'échantillon de verre obtenu après refroidissement est transparent et homogène à l'échelle macroscopique (cf. Figure 44).

Pour les expérimentations de réactivité chimique avec le calcinat, la fritte de verre est broyée dans un bol en carbure de tungstène à l'aide d'un broyeur planétaire avec une rotation de 300 tr/min pendant 10 minutes.

Figure 44 : Morceau de fritte de verre F2.

La fritte industrielle FNOC57 utilisée pour l'étude a été fabriquée par FERRO. Elle se présente sous forme de paillettes d'environ 1 cm. Pour les expérimentations de réactivité chimique avec le calcinat, la fritte de verre est broyée dans un bol en carbure de tungstène à l'aide d'un broyeur planétaire avec une rotation de 300 tr/min pendant 5 minutes.

1.4. Compositions mesurées des précurseurs

Une partie des calcinats a été analysée chimiquement par ICP pour vérifier leur composition. Les résultats de ces analyses sont reportés en Annexe 1. Les écarts entre les compositions nominales et les compositions expérimentales de l'ensemble des oxydes sont faibles et compris entre 1 et 3 % molaires. De cette façon, toutes les compositions des calcinats étudiés dans le cadre de cette thèse sont conformes y compris celle du calcinat C-20Mo malgré les difficultés rencontrées à la calcination.

Les résultats de l'analyse chimique de la fritte de verre F2 sont également reportés en Annexe 1. Les écarts entre la composition nominale et la composition expérimentale de l'ensemble des oxydes sont faibles et inférieurs à 1 % molaire.

2. Mise en œuvre d'une méthodologie d'étude de la réactivité chimique

2.1. Modes d'interactions possibles entre les précurseurs au cours de l'élaboration du verre

En fonction de la dispersion des matières dans la zone réactionnelle décrite au *Chapitre 1*, les précurseurs calcinat et fritte de verre peuvent réagir ensemble (calcinat-fritte), indépendamment au contact du verre à l'état liquide (calcinat-verre liquide ou fritte-verre liquide) ou bien simultanément avec le verre (fritte-calcinat-verre liquide).

Dans les creusets de vitrification, tous ces processus peuvent coexister. Cependant dans le cadre de cette thèse, et ce pour des raisons de faisabilité à l'échelle du laboratoire, les recherches menées se focalisent sur le cas des mécanismes réactionnels entre les précurseurs (calcinat-fritte) lors de l'élaboration du verre de conditionnement (cf. Figure 45 (b)).

De plus, un autre type de réaction doit être considéré. Il s'agit de celle du calcinat seul en température (cf. Figure 45 (a)). Cette étude est justifiée par le fait que la réaction entre le calcinat et la fritte de verre commence quand celle-ci est liquide (T_g + 100 °C), c'est-à-dire à une température supérieure à 600 °C [4]. Le calcinat a donc le temps de subir des transformations jusqu'à ce que cette température soit atteinte. De plus, il est considéré que même une fois la fritte fondue, des grains de calcinat peuvent s'accumuler sous forme de tas au-dessus du bain de verre et être maintenus en température

sans contact ni avec la fritte de verre ni avec le verre à l'état liquide. Ceci peut survenir en cas de conditions non optimales (surcapacité, non agitation…) d'élaboration du verre en creuset chaud.

Ainsi, les deux grandes familles de réactions possibles retenues dans le cadre de cette étude (cf, illustration Figure 45) sont les suivantes :

(a) La réaction de transformation du calcinat maintenu seul en température

(b) La réaction entre le calcinat et la fritte de verre

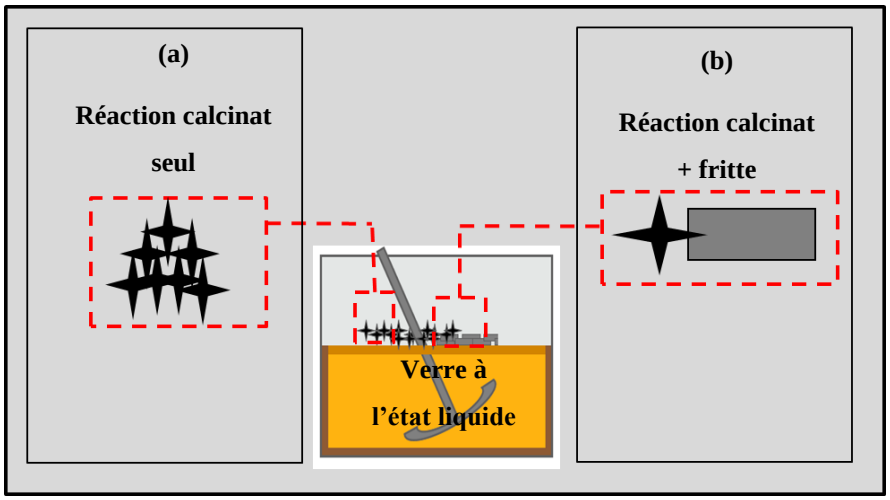


Figure 45 : Schéma récapitulant les deux modes d'interactions retenus pour l'étude (a) réaction du calcinat maintenu seul en température et (b) réaction entre calcinat et fritte de verre.

2.2. Démarche expérimentale

2.2.1. Etude des calcinats seuls

Le calcinat constitue en lui-même un milieu hétérogène, dans lequel plusieurs réactions entre les différents composés sont possibles en température. Il est donc nécessaire préalablement de l'étudier. L'objectif majeur rattaché à l'étude d'un calcinat seul enrichi en oxyde de molybdène et/ou de terre rare est de déterminer d'éventuelles phases précurseurs de la formation de la « yellow phase » et des silicates de terres rares et de calcium. Ces précurseurs peuvent être contenus initialement dans le calcinat ou formés par réactions entre les composés du calcinat lors d'une élévation de température. L'ensemble des résultats de cette étude, présenté au *Chapitre 4*, obtenu par méthodes *ex-situ et in-situ* en température (cf. § 2.3.1.) permet de proposer des schémas réactionnels se produisant lors de l'évolution en température du calcinat.

2.2.2. Etude de la réaction entre calcinat et fritte de verre

L'objectif rattaché à l'étude des réactions entre la fritte de verre et un calcinat contenant de l'oxyde de molybdène est de déterminer les mécanismes et les cinétiques de dissolution des phases cristallines du calcinat dans la fritte de verre et en particulier le molybdate de sodium Na_2MoO_4, qui est la phase majeure contenue dans la « yellow phase» (cf. *Chapitre 2*). Cette étude permettra de définir les processus limitant l'incorporation de l'oxyde de molybdène en condition de réactivité et ainsi pouvoir envisager des pistes d'amélioration. Pour cela, des tests paramétriques en fonction du temps et de la température ont été dimensionnés (cf. § 2.4.) permettant de décrire toutes les étapes de dissolution du calcinat dans la fritte de verre au cours du processus d'élaboration. Ces tests sont réalisés dans le volume (réactivité volumique) à partir de mélanges intimes de poudres de précurseurs afin de pouvoir quantifier les phases cristallines (non dissoutes ou formées dans le verre) en fonction du temps et de la température par DRX et de suivre l'évolution du réseau vitreux par RMN après tests sur les échantillons broyés.

En parallèle, nous avons étudié de la même façon la réactivité entre la phase pure Na_2MoO_4 et la fritte de verre, afin d'étudier l'influence des autres composés du calcinat sur la dissolution du molybdène.

L'ensemble des résultats portant sur ces études est présenté au *Chapitre 5*.

2.2.3. Complexification du système

Une fois les mécanismes compris au sein de systèmes simples, les mécanismes de systèmes plus complexes seront abordés pour se rapprocher des systèmes industriels. Nous nous intéresserons en particulier aux mécanismes de cristallisation de la phase molybdate de calcium $CaMoO_4$, autre phase majoritaire contenue dans la « yellow phase », par réaction entre le molybdène du calcinat et une fritte de verre enrichie en oxyde de calcium. Les résultats des expériences *ex-situ* et *in-situ* portant sur cette étude sont présentés au *Chapitre 5*.

Par ailleurs, comme décrit au *Chapitre 1*, le calcium peut s'associer au néodyme pour former des cristaux de type silicates de terre rare et de calcium ($Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$). Ainsi, nous nous intéresserons à l'influence du néodyme sur la cristallisation de $CaMoO_4$ en étudiant la dissolution d'un calcinat mixte enrichi en oxydes de molybdène et de néodyme dans la fritte de verre enrichie en oxyde de calcium par le biais d'expériences majoritairement *in-situ* en température (ATD/ATG, DRX, MEBE). Les résultats des expériences *ex-situ* et *in-situ* portant sur cette étude sont présentés au *Chapitre 5*.

2.3. Protocole de caractérisation et évolution en température des précurseurs seuls

Les différents outils analytiques employés dans le cadre de cette thèse pour la caractérisation physique, thermique, microstructurale et structurale des échantillons sont détaillés dans la partie 3.

2.3.1. Caractérisation des calcinats

Pour décrire les mécanismes de transformation en température du calcinat, des expériences ***in-situ*** en température de **Diffraction des Rayons X** (DRX) (cf. § 3.5.) sur poudre et d'**Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique** (ATD/ATG) (cf. § 3.3.) ont été réalisées. Ces techniques ont permis de suivre le mécanisme de transformation microstructurale et allotropiques ainsi que les évolutions thermiques et massiques du calcinat lors de son évolution en température. A ces mesures ont été couplées des analyses ***ex-situ*** par **DRX** (cf. § 3.4.) sur poudre et de la spectroscopie par **Résonance Magnétique Nucléaire en rotation à l'Angle Magique** (RMN MAS) (cf. § 3.8.) sur le calcinat en sortie du calcinateur et après un traitement thermique de dénitration selon une rampe de 600 °C/h et un palier d'une heure à 1000 °C (le suffixe « **TT »** est alors rajouté au nom du calcinat). En plus de confirmer la présence des phases cristallines contenues dans le calcinat, la RMN permet de préciser la nature des phases amorphes qui ne sont pas mises en évidence par DRX.

Les analyses de DRX *ex-situ* et *in-situ* sont associées à des affinements de type Rietveld (cf. § 3.6). Dans le premier cas (DRX *ex-situ*), un standard interne de silicium pur a été rajouté à la poudre de calcinat pour permettre de quantifier la proportion de la partie amorphe en plus de celle des phases cristallines. Dans le second cas (DRX *in-situ*), les phases cristallines sont quantifiées les unes par rapport aux autres (la fraction de partie amorphe n'est pas considérée).

2.3.2. Caractérisation des frittes de verre

Des mesures de **viscosité** à haute température ont été réalisées sur la fritte de verre (cf. § 3.1. et 3.2.) ainsi qu'une analyse thermique différentielle **ATD** afin de déterminer sa température de transition vitreuse T_g (cf. § 3.3.). La stabilité thermique de la fritte de verre a également été testée à 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 30 minutes (entrée et sortie à chaud du four). Les échantillons obtenus sont analysés *ex-situ* par DRX et RMN MAS afin de détecter respectivement toute modification microstructurale ou structurale engendrée par le traitement thermique.

2.4. Protocole d'étude de la réactivité chimique entre calcinat et fritte de verre

2.4.1. Description des tests de réactivité volumique

La réactivité en température de mélanges de fritte de verre et de calcinat enrichi en oxyde de molybdène (ou phase pure Na_2MoO_4) a ainsi été testée à des températures de 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pour des temps de maintien compris entre 2 minutes et 480 minutes.

Le mélange intime de poudres de 0,8 g est ensuite introduit dans un creuset type « dé à coudre » en platine/or puis incorporé dans un four de traitement thermique AET (cf. Figure 46). Le montage consiste en un four tubulaire (1400 °C) dans lequel pénètre un tube réfractaire porte-échantillon, guidé par un chariot mobile latéral. Le creuset est centré sur le tube réfractaire, ce qui permet de le positionner automatiquement au centre du four lorsque le tube est enfourné. Un thermocouple solidaire du tube réfractaire permet de connaitre précisément la température de l'échantillon. L'étalonnage du four a mis en évidence une zone isotherme à ± 1 °C sur environ 5 cm, zone largement supérieure à la taille du creuset.

Pour l'ensemble des traitements thermiques, l'échantillon est introduit à chaud dans le four et maintenu en température pour un temps donné. L'échantillon est sorti à chaud du four et son refroidissement est assimilé à une trempe naturelle à l'air.

Les échantillons de verre sont ensuite démoulés et broyés manuellement dans un mortier en porcelaine. Ils sont ensuite analysés par expériences ***ex-situ*** décrites au paragraphe suivant.

(a) (b) (c)

Figure 46 : (a) Creuset Pt-Au utilisé pour les traitements thermiques (b) Four de traitement thermique et (c) Echantillons de verres à l'état liquide quelques instants après l'ouverture du four.

2.4.2. Caractérisation ex-situ des échantillons de verre après test

Les différentes techniques *ex-situ* mises en œuvre pour décrire la réactivité entre le calcinat et la fritte de verre sont décrites ci-dessous.

2.4.2.1. **Microanalyse**

La microsonde électronique (cf. § 3.7.) permet de quantifier la quantité d'éléments introduite dans le verre lors de la dissolution du calcinat. L'ensemble des résultats permet de tracer les profils de concentration de chaque élément en fonction du temps et de la température et d'en extraire les cinétiques de diffusion en particulier celle du molybdène (présent uniquement dans le calcinat).

2.4.2.2. **Etude microstructurale par DRX**

La DRX *ex-situ* associée à des affinements de type Rietveld (cf. § 3.4.) permet de déterminer la nature des phases cristallines (non dissoutes ou intermédiaires formées au contact des précurseurs) et de quantifier celles-ci les unes par rapport aux autres.

2.4.2.3. **Etude structurale par RMN MAS**

La RMN MAS (cf. § 3.8.) permet de quantifier la dissolution des phases contenues dans le calcinat vis-à-vis des éléments qu'il contient et de suivre l'évolution de la structure du réseau vitreux lors de l'incorporation du calcinat.

2.4.2.4. **Etude de la viscosité**

Connaissant la composition des verres déterminée par microsonde, les **viscosités** sont calculées à l'aide du calculateur Glass Viscosity Calculator [8] développé par Fluegel à partir de données de la littérature. Afin de valider ces calculs, nous les comparerons aux mesures de **viscosité** de la fritte de verre et d'un verre issu des tests de réactivité.

2.4.3. Description des expériences in-situ en température

Afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels, les mélanges mécaniques de fritte de verre et calcinat font l'objet également d'expériences ***in-situ*** en température par :

- **DRX *in-situ* associée à des affinements de type Rietveld (cf. § 3.5.) :** suivi des transformations microstructurales lors de la dissolution du calcinat dans la fritte de verre et quantification des phases cristallines (non dissoutes ou intermédiaires formées au contact des précurseurs) les unes par rapport aux autres,
- **ATD/ATG (cf. § 3.3.) :** suivi des évolutions thermiques et massiques lors de la dissolution du calcinat dans la fritte de verre,

- **MEB-Environnemental (cf. § 3.9.) :** observation de la morphologie des réactions en surface,
- **Micro-tomographie (cf. § 3.10.) :** observation de la morphologie des réactions dans le volume.

2.5. Autres stratégies expérimentales

Comme il a été exposé, les variables testées pour l'étude de la réactivité chimique sont la température et le temps. Les conditions d'élaboration et de caractérisation étant contrôlées et fixées par les protocoles développés, les paramètres intrinsèques aux précurseurs (granulométrie, taux de déchet…) sont contrôlés et considérés comme constants.

2.5.1. Taux de déchets (via le rapport F/V)

Dans le cadre de cette thèse, le taux de déchet, défini par le rapport entre la masse de fritte de verre et la masse de verre final (F/V), est limité par la quantité d'oxyde de molybdène qu'il est possible d'incorporer dans le verre final. Nos tests réalisés en statique au laboratoire ne considèrent pas tous les paramètres propres au procédé mis en œuvre à l'échelle industrielle (agitation, mode d'alimentation, mode de dispersion…). Ainsi, pour nos expériences, le rapport F/V dépend directement de la composition des précurseurs. Nous précisons et justifions sa valeur en fonction des précurseurs au paragraphe 2.6.

2.5.2. Granulométrie des précurseurs

La taille des particules peut influencer la réactivité chimique [9, 10]. En effet, les réactions dépendant de la surface de contact entre les constituants et de la diffusion, en augmentant la taille des particules, la surface de contact est diminuée et la réaction est défavorisée. De grosses particules peuvent entraîner la formation de clusters. Ces clusters se dissolvent plus lentement que des grains individuels uniformément dispersés dans le mélange [9]. L'intégralité de nos expériences ont ainsi été réalisées avec de fines granulométries de calcinat ([40-100 µm]) et de fritte de verre (<100 µm). Ce choix expérimental permet d'une part de faciliter le mélange et l'homogénéité des précurseurs et d'autre part d'augmenter la réactivité lors des tests volumiques. La borne basse à 40 µm pour le calcinat permet d'éliminer les particules de tailles micrométriques qui de par leur dissolution trop rapide pourraient entraîner un phénomène de moussage [10].

2.6. Choix du rapport F/V et composition des verres

Pour les tests de réactivité mettant en jeu le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 (système simple), la composition du verre final est choisie pour être homogène à haute température (1300 °C). Ce critère est atteint pour une masse fritte de verre par rapport à celle du verre (F/V) de

0,89 comme il est illustré sur la Figure 47. La quantité d'oxyde de molybdène incorporée au final dans le verre est alors de 1 % molaire (comme il a déjà été montré dans de précédentes études cf. *Chapitre 1*). Ce même pourcentage implique un rapport F/V de 0,97 lorsque le calcinat est simulé par la phase pure Na_2MoO_4. Les compositions molaires de ces verres sont données dans le Tableau 9. En vue des analyses microsonde réalisées sur l'ensemble des verres issus des tests de réactivité, les compositions atomiques théoriques des deux verres finaux sont également précisées dans le Tableau 10.

Pour les tests complexes mettant en jeu la fritte FNOC57 et/ou le calcinat C-20Mo-10Nd, le rapport F/V est choisi de façon à ce que le verre final contienne également 1 % molaire en oxyde de molybdène (cf. Tableau 9). Ceci permet de comparer les résultats avec ceux obtenus sur le système simple.

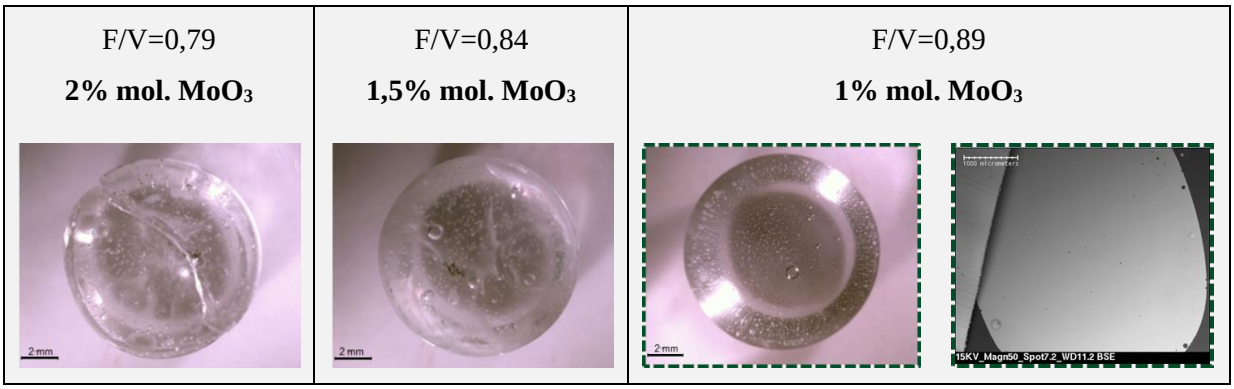


Figure 47 : Verres issus des tests de réactivité à 1300 °C pendant 1 h entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT pour différentes teneurs en MoO_3 dans le verre final (c'est-à-dire différents rapports masse fritte/masse de verre F/V).

Tableau 9 : Compositions (% molaire) des verres finaux résultant de mélanges entre calcinats (C-20MoTT, C-20Mo-10NdTT ou phase pure Na_2MoO_4) et frittes de verre pour une teneur de 1 % molaire en MoO_3 dans le verre final.

	Verre final C-20MoTT+ F2 F/V=0,89	**Verre final Na_2MoO_4 + F2 F/V=0,97**	**Verre final C-20MoTT+ FNOC57 F/V=0,89**	**Verre final Na_2MoO_4 + FNOC57 F/V=0,97**	**Verre final C-20Mo-10NdTT+ FNOC57 F/V=0,89**
SiO_2	59,22	62,66	56,01	59,26	56,36
B_2O_3	15,78	16,69	14,91	15,78	15,01
Na_2O	18,48	18,59	8,32	7,84	8,13
Al_2O_3	5,52	1,06	6,92	2,54	6,37
MoO_3	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**
Nd_2O_3	-	-	-	-	**0,21**
CaO	-	-	5,33	5,64	5,37
Li_2O	-	-	4,90	5,19	4,93
ZnO	-	-	2,28	2,41	2,29
ZrO_2	-	-	0,33	0,34	0,33

Tableau 10 : Compositions (% atomique) des verres finaux résultant de mélanges entre calcinat (C-20MoTT ou phase pure Na_2MoO_4) et la fritte de verre F2 pour une teneur de 1 % molaire en MoO_3 dans le verre final.

	Verre final C-20MoTT+ F2 F/V=0,89	**Verre final Na_2MoO_4 + F2 F/V=0,97**
Si	17,24	18,62
B	9,18	9,92
Na	10,76	11,05
Al	3,21	0,63
Mo	**0,29**	**0,30**
O	59,32	59,48

3. Méthodes de caractérisation et d'analyse employées

3.1. Densité

Les densités des frittes de verre et des verres ont été mesurées par la méthode d'Archimède, en utilisant de l'eau distillée comme liquide d'immersion. Chaque densité résulte d'une moyenne calculée sur 6 mesures consécutives effectuées sur le même échantillon, choisi pour son absence de bulles. L'écart maximum fournit l'incertitude sur la mesure. Les verres SRM 1826 et R7T7 lot 2002 sont utilisés comme standard de mesure de densité. La densité est alors déterminée par la relation :

$$\rho = \frac{m_v . \rho_e}{m_v . m_e} \qquad \textit{Équation 30}$$

avec m_v : la masse de l'échantillon à l'air ; m_v : la masse de l'échantillon dans l'eau et ρ_e : la densité de l'eau définie selon l'équation :

$\rho_e = 0{,}99987 + (6{,}729.10^{-5}.T) - (8{,}514.10^{-6}.T^2) + (5{,}72.10^{-8}.T^3)$ (où T représente la température en degré Celsius).

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

$$V_m = \frac{\sum_i x_i \, Mi}{100 * \rho} \qquad \textit{Équation 31}$$

où M_i sont les masses molaires, x_i les compositions molaires en oxydes, exprimées en pourcentages et ρ la densité du verre.

Les mesures de densité sont principalement réalisées afin de déterminer la masse de verre à introduire dans le creuset du viscosimètre. En effet, le volume de verre nécessaire dans ce cas est de 21 cm^3.

3.2. Viscosimétrie

Les mesures de viscosité des verres sont réalisées au Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement (LDMC) du CEA Marcoule. Elles sont effectuées à haute température à l'aide d'un viscosimètre rotatif cylindrique LAMY RM300i, dont le système de mesure est constitué de cylindres coaxiaux de type SEARLE (méthode des cylindres tournants) (cf. Figure 48).

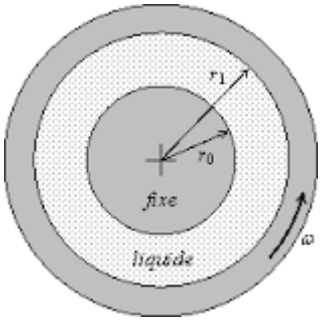


Figure 48 : Principe du viscosimètre de type Searle avec le dispositif constitué de deux cylindres.

Le cylindre intérieur (rotor) tourne à une vitesse définie. Le cylindre extérieur (creuset) est immobile. Le cylindre rotatif intérieur force le liquide à s'écouler en régime laminaire dans la fente annulaire entre les deux cylindres. Le liquide est soumis à un mouvement de cisaillement, caractérisé par une vitesse de cisaillement. La résistance du liquide cisaillé entre la couche immobile et la couche en mouvement engendre sur le cylindre intérieur un couple qui s'oppose au couple produit par le moteur d'entraînement.

La contrainte de cisaillement (σ) à laquelle est soumis le cylindre intérieur lorsqu'il tourne à la vitesse ω est proportionnelle à la viscosité (η) et à la vitesse de rotation (ω) via un coefficient prenant en compte les caractéristiques géométriques de l'appareil (rayon et longueur des deux cylindres, effets d'extrémités). Ainsi, la viscosité peut être mesurée à partir de la contrainte et de la vitesse de cisaillement suivant l'expression : η=k.σ/ω pour chaque températures dans un intervalle de 10 Poises à 4000 Poises. Dans le cas d'un fluide newtonien, on obtient une droite dont la pente est la viscosité.

Les fragments de verre (dont la masse est calculée en fonction de sa densité) sont introduits préalablement dans le creuset. Concernant le cycle de température, une première fusion à 1250 °C d'environ 60 minutes est préalablement réalisée afin d'homogénéiser le mélange suivi d'un palier à 1250 °C d'environ 15 minutes. Les mesures sont ensuite faites par palier de 50 °C entre 1250 et 750 °C, tout d'abord en descente thermique puis en réchauffe de 750 °C jusqu'à 1350 °C. Les valeurs de viscosité données sont les moyennes des viscosités calculées d'après les lectures réalisées aux différentes vitesses de rotation possibles.

L'ensemble des mesures réalisées sur un échantillon permet de tracer des courbes de viscosités en fonction de la température.

Ces courbes peuvent être lissées à l'aide de l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) dont l'expression est la suivante :

$$\log_{10}(\eta) = A + \frac{B}{(T - T_o)} \qquad \textit{Équation 32}$$

où A, B et T_0 sont des constantes.

L'incertitude sur la température est de 3 K et sur la viscosité de 10 % de la valeur en dPa.s (soit 0,04 sur le $\log_{10}$).

3.3. Analyse thermique différentielle

La température de transition vitreuse (T_g) de chaque fritte de verre et verre « final » est déterminée par **Analyse Thermique Différentielle** (ATD). Ces mesures sont réalisées au laboratoire LDMC du CEA Marcoule au moyen d'un appareil Setaram TGA92-16. Cette technique permet de déterminer les domaines de température associés aux différentes transformations thermiques du matériau. Dans les verres, ces phénomènes correspondent principalement à la transition vitreuse (effet endothermique), à des cristallisations (effet exothermique) et à la fusion des phases cristallisées (effet endothermique). Le principe de cette méthode consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon analysé et un composé témoin inerte (α-Al_2O_3 calcinée) sans effet thermique dans le domaine de température étudié à l'aide d'un thermocouple de type S. Pour chaque échantillon, l'analyse porte sur une quantité de 90 à 100 mg de poudre de verre d'une granulométrie de l'ordre de 100 µm. La poudre est introduite dans un creuset platine d'une contenance de 100 µL. Les expérimentations sont conduites sous air avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10 °C.min^{-1} jusqu'à 1300 °C.

Les températures de transition vitreuse T_g indiquées dans ce manuscrit sont déterminées par la méthode des tangentes, elles sont prises au début du domaine de transition vitreuse au point A sur la Figure 49.

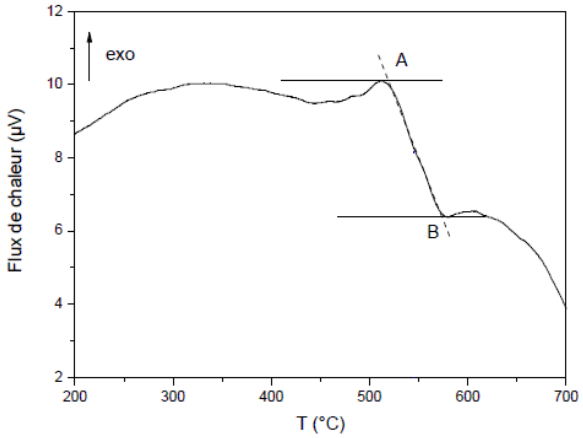


Figure 49 : Détermination graphique de la température de transition vitreuse. Les points A et B sont définis par l'intersection de l'extrapolation de la courbe avant et après la transition vitreuse et de la tangente au point d'inflexion dans la zone de transition vitreuse.

L'incertitude sur la mesure de température est de ± 6 °C.

Les suivis en température des calcinats, et des mélanges intimes de précurseurs broyés (calcinat+fritte de verre) en respectant le rapport (F/V) ainsi que la granulométrie définis, sont réalisés à l'aide du même appareil que précédemment en couplant cette fois l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique. La rampe de montée en température est de 10 °C/min de l'ambiante jusqu'à la température de 1300 °C. Toutes les mesures sont réalisées sous air dans des creusets platine d'une contenance de 100 µL.

3.4. Diffraction des rayons X ex-situ

La **Diffraction des Rayons X** est une méthode d'analyse physico-chimique qui fonctionne avec de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques…) mais également amorphe (liquides, polymères, verres). L'intérêt majeur de cette technique est de pouvoir reconnaître des produits ayant cristallisés y compris des produits ayant la même composition chimique brute mais une structure de cristallisation différente. La méthode générale de la DRX consiste à bombarder l'échantillon avec des Rayons X, et à regarder l'intensité des Rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions : on parle alors de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée au laboratoire LDMC du CEA Marcoule au moyen d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro thêta-thêta pourvu d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde 1,54 Å. L'échantillon analysé est préalablement broyé à une fine granulométrie de manière à limiter les risques d'orientation préférentielle des cristaux. Les conditions d'analyses choisies sont un balayage de 10° à 80° avec un pas de 0,017° et une durée d'acquisition de 209,88 s.

L'identification des phases cristallines est réalisée à l'aide du logiciel EVA®, et par comparaison des diffractogrammes avec les bases de données cristallographiques de l'International Center of Diffraction Data (fiche JCPDS[22]).

[22] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* : base de données regroupant les fiches de phases (produits chimiques artificiels ou naturels cristallisés) permettant le dépouillement de diagrammes de diffraction des rayons X.

3.5. Diffraction des rayons X in-situ

Les analyses de DRX *in-situ* en température sont réalisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) avec la collaboration de Bruno Corso. Les expériences sont menées au moyen d'une chambre à haute température Anton Paar HTK 1200N (Figure 50 (a)) montée dans un diffractomètre de rayons X D8 Advance Davinci de Bruker en configuration classique (θ/2θ). Equipée d'une résistance en Kanthal, de fenêtres en Kapton aluminisé, et d'un circuit de refroidissement à eau, elle permet d'effectuer des mesures en température jusqu'à 1200 °C. Nos mesures n'excèdent pas 1100 °C (par souci de linéarité) et sont réalisées sous un flux d'air. La poudre de calcinat ou de mélange fritte-calcinat à analyser est placée dans un creuset en alumine (0,8 mm de profondeur et 1,6 cm de diamètre intérieur) fixé au porte-échantillon à l'aide d'une bague (Figure 50 (b) et (c)). Des diffractogrammes sont acquis lors de paliers isothermes d'une heure tous les 100 °C (ou 50 °C dans une zone restreinte pour certains échantillons) avec une rampe de 30 °C/min entre chaque température. Afin d'assurer l'équilibre thermique de l'échantillon, l'enregistrement des diffractogrammes ne démarre qu'après 15 minutes de stabilisation en température pour chaque palier. En fin d'expérimentation, l'échantillon subit une descente en température selon une rampe de 1440 °C/h. L'identification des phases cristallines est réalisée à l'aide du logiciel EVA®, et par comparaison des diffractogrammes avec les bases de données cristallographiques de l'International Center of Diffraction Data (fiche JCPDS).

(a) (b) (c)

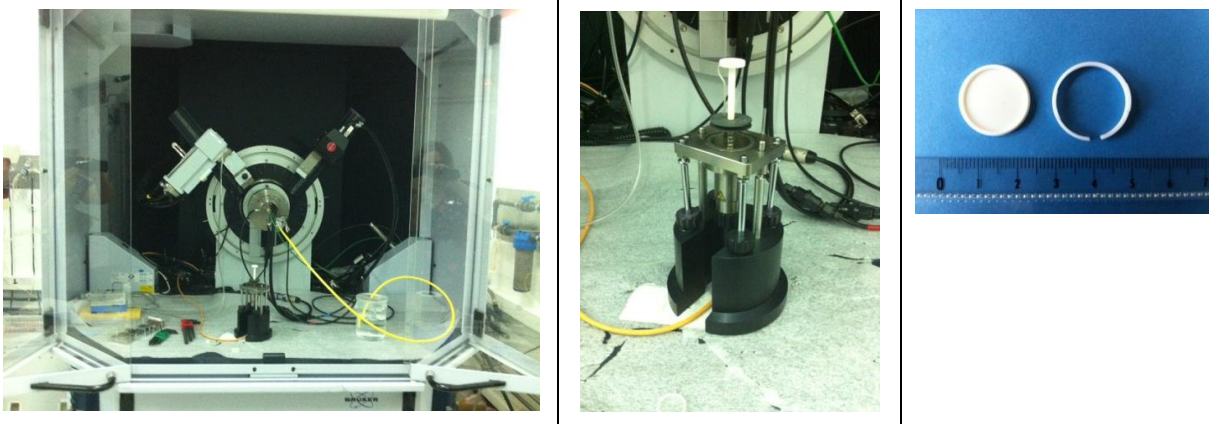


Figure 50 : (a) Chambre à haute température Anton Paar HTK 1200N montée sur le diffractomètre de rayons X (b) porte-échantillon et (c) creuset et bague en alumine.

3.6. Affinements Rietveld

Les affinements par la méthode Rietveld des diffractogrammes de rayons X *ex-situ* et *in-situ* sont réalisés par Adel Mesbah du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME) à

l'ICSM. La fonction pseudo-Voigt de Cox-Hastings est utilisée pour simuler la forme de chaque pic [11]. Cette fonction est implémentée dans le programme Fullprof suite [12]. Pour tous les affinements, les paramètres classiques de profil et de structure (décalage du zéro, paramètres de maille, facteurs d'échelle, déplacement thermique global et paramètres asymétriques) sont autorisés à varier. Les effets de taille sont affinés selon le modèle anisotropique. Les proportions des phases contenues dans un échantillon hétérogène de calcinat ou de verre sont données en pourcentages massiques avec une incertitude pouvant varier de ± 0,01 % à ± 1,00 % selon les cas.

Pour quantifier les diffractogrammes de DRX *ex-situ*, un standard interne de silicium pur (Alfa Aesar 99,5 %) a été rajouté à la poudre de calcinat pour permettre de quantifier la proportion de la partie amorphe en plus de celle des phases cristallines. Ce standard représente 10 % massiques du mélange. Pour les diffractrogrammes de DRX *in-situ*, les phases cristallines sont quantifiées les unes par rapport aux autres (la fraction de partie amorphe n'est pas considérée).

3.7. Microsonde électronique

L'échantillon est analysé chimiquement au moyen d'une **microsonde électronique** au Service de Recherches en Métallurgie Physique (SRMP) au centre CEA de Saclay grâce à une collaboration avec Sylvie Poissonnet.

La microsonde, de type CAMECA SX50 (15 kV, 10 nA), possède quatre spectromètres équipés de plusieurs cristaux : LIF, PET, TAP et des cristaux multicouches spécifiques pour les éléments légers notamment le PC3 spécifique pour les éléments B et Be. La microsonde est pilotée par le logiciel SAM'X.

Le principe de la microsonde électronique consiste à soumettre les échantillons à un faisceau d'électrons qui entraîne une excitation des couches électroniques, d'où l'émission de photons X, caractéristiques de l'atome excité, qui sont analysés par des spectromètres à longueur d'onde (WDS). C'est une analyse élémentaire : chaque élément est dosé par rapport à des témoins calibrés. Les composés standards utilisés pour le dosage des éléments sont :

- B : BN (nitrure de bore)
- Na-Si-Al : $NaAlSi_3O_8$ (albite)
- Mo : Mo (métal pur)
- Pour ces analyses, l'oxygène est calculé par stœchiométrie puis l'ensemble des pourcentages atomiques est renormalisé.

Grâce à des possibilités de focalisation ponctuelle du faisceau électronique, il est possible d'étudier la diffusion en traçant, pour chaque élément, la courbe concentration-pénétration $c=f(x)$ de part et d'autre

de l'interface initiale. Une traversée de l'interface en sonde « fixe » dont la poire de sonde est de l'ordre de 3 µm est ainsi réalisée. Ce mode d'analyse est trop énergétique pour le dosage du sodium qui migre sous le faisceau et conduit donc à une sous-estimation de sa concentration. De ce fait, une seconde traversée en mode « défocalisé » est également réalisée. Ce mode d'analyse correspondant à un grandissement de x10000, c'est-à-dire à une zone de 10x10 µm, et est plus approprié pour le dosage du sodium. Le seuil de détection et l'incertitude de mesure sont de l'ordre de 0,1 % massiques pour les éléments étudiés.

Les échantillons de verre issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT (ou phase pure Na_2MoO_4) ont été broyés, enrobés, polis et métallisés au carbone avant analyse. Les verres ont été analysés à raison d'une vingtaine de pointés effectués dans les zones homogènes de matrice vitreuse et ce en sonde défocalisée pour doser le sodium le plus précisément possible (cf. Figure 51).

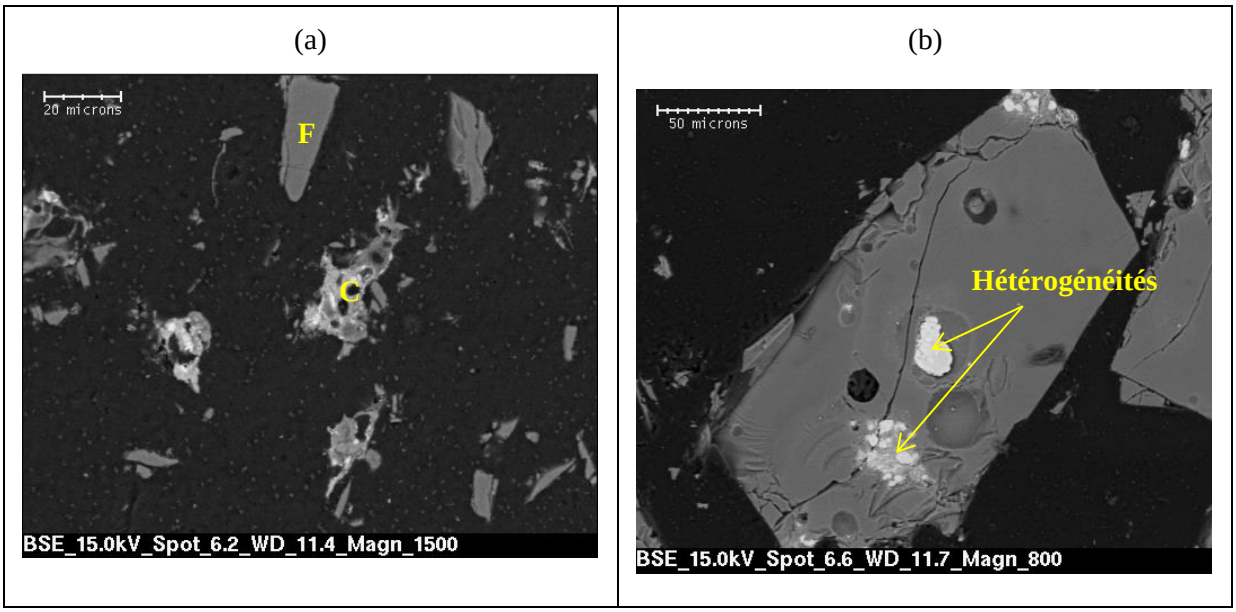


Figure 51 : Images MEB représentant (a) une vue d'ensemble de l'échantillon après un traitement de 5 minutes à 700 °C du mélange entre C-20MoTT (noté C) et la fritte de verre F2 (notée F); (b) un grain de fritte de verre présentant des hétérogénéités après un traitement de 5 minutes à 1000 °C.

3.8. Résonnance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique (RMN MAS)

Les analyses RMN MAS ^{27}Al et ^{23}Na sont réalisées pour suivre l'évolution structurale du calcinat en sortie de calcinateur et après un traitement thermique de dénitration à 1000 °C.

Pour la fritte de verre F2, les noyaux ^{27}Al et ^{11}B ont été sondés de sorte à analyser la structure du réseau vitreux et sa stabilité en température. Des analyses ont également été réalisées sur le noyau ^{23}Na afin de déterminer son environnement chimique.

Pour les mélanges de fritte de verre et calcinat, la RMN MAS permet de quantifier et de corréler les évolutions des phases cristallines du calcinat (RMN ^{23}Na, ^{27}Al) à celles du réseau borosilicaté (RMN ^{11}B).

Le Tableau 11 regroupe les principales caractéristiques des noyaux étudiés par RMN au cours de ce travail de thèse.

Tableau 11 : Principales caractéristiques des noyaux sondés par RMN dans les calcinats et les verres, le terme de réceptivité a été calculé à partir de $|\gamma^3|.C.I.(I+1)$. La réceptivité a été déterminée par rapport au carbone 13.

Noyaux	**Spin nucléaire (I)**	**Abondance naturelle C (%)**	**rapport gyromagnétique $\gamma.10^7$.rad. $T^{-1}.s^{-1}$**	**réceptivité (%)**
^{27}Al	5/2	100	6,9760	20.7
^{23}Na	3/2	100	7,0801	9.27
^{11}B	3/2	80,2	8,5843	13,30

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

Pour obtenir des spectres MAS ^{11}B, ^{23}Na et ^{27}Al quantitatifs, une seule impulsion de 1µs avec un champ radiofréquence d'environ 50 kHz a été appliquée, et les temps de répétition ont été de 2 s pour les trois noyaux (cf. Figure 52). Le Tableau 12 résume les conditions d'acquisition retenues pour obtenir les différents noyaux.

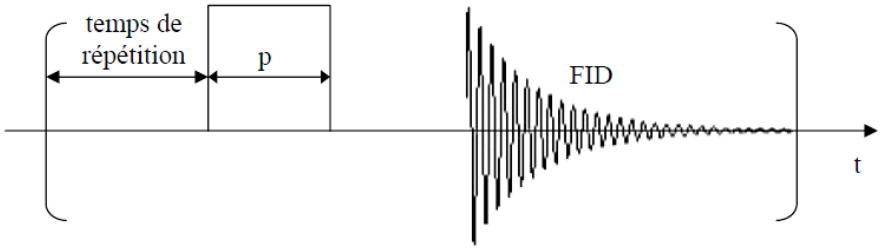


Figure 52 : Séquence impulsionnelle utilisée pour l'acquisition des spectres RMN MAS.

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

Noyaux	Fréquence de Larmor (MHz)	Références de déplacement chimique	Impulsion p	Temps de répétition
^{27}Al	130,06	1,0M $Al(Cl)_3$ aqueux 0 ppm	1µs à 50kHz	2s
^{23}Na	132,03	1,0M NaCl aqueux 0 ppm	1µs à 50kHz	2s
^{11}B	160,14	1,0M H_3BO_3 aqueux 19,6 ppm	1µs à 50kHz	2 s

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

3.9. MEB-Environnemental

Les observations ont été menées en collaboration avec Renaud Podor et Johann Ravaux du Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) à l'ICSM. Le microscope électronique à balayage environnemental utilisé est un FEI QUANTA 200 ESEM FEG équipé d'une platine en température (25-1500 °C), d'un système d'observation d'échantillons en transmission en mode haut-vide (STEM) et en mode environnemental (Wet-STEM), d'une platine Peltier (-20 °C < T < T_{amb} et P_{sat} maximale de 4000 Pa) et d'un système d'analyse élémentaire BRUKER XFlash® 5010 SDD. Lors des tests de réactivité réalisés par la procédure *in-situ*, le mélange de fritte de verre et calcinat est versé dans un creuset en platine-or (5 mm de diamètre) puis inséré dans le four du MEBE à température ambiante. Les expérimentations ont été réalisées sous une tension d'accélération de 30 kV avec une pression dans la chambre du microscope de 500 Pa. La montée en température est réalisée avec une rampe de 50 °C/min de l'ambiante jusqu'à 1200 °C, sous air et les images sont enregistrées de manière continue (toutes les cinq secondes) tout au long de l'expérience. La température est contrôlée grâce à un thermocouple de mesure situé en dessous du creuset. Les températures réelles mesurées sont relevées tous les 50 °C. Une droite d'étalonnage température de consigne/température mesurée permet ensuite de préciser les températures caractéristiques des réactions.

3.10. Microtomographie X in-situ en température

Afin de vérifier si les observations surfaciques réalisées au MEB-Environnemental sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon, nous avons réalisé une expérience par microtomographie X au synchrotron ESRF de Grenoble (ligne ID19) permettant d'observer la morphologie de la réaction dans le volume. Equipé d'un four, ce dispositif permet d'étudier

l'évolution de la microstructure de l'échantillon en fonction de la température. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'observation des phénomènes de cristallisation ou de dissolution et a déjà été mise en œuvre, notamment pour étudier la réactivité des précurseurs d'un verre au cours de son élaboration [13]. Le schéma de la Figure 53 permet d'illustrer le fonctionnement d'un dispositif de microtomographie tel qu'il est installé à l'ESRF sur la ligne ID19 (le four n'est pas représenté sur ce schéma pour des raisons de clarté).

Le mélange de précurseurs est introduit dans un creuset en alumine de 1,7 mm de diamètre extérieur. Les granulométries de la fritte de verre (>100 µm) et du calcinat (>100 µm) ont volontairement été exacerbées afin de mieux visualiser les phénomènes. L'expérience est réalisée selon une rampe de 20 °C/min jusqu'à 1200 °C sous une énergie de faisceau de 38 keV. Les images en 2D de l'échantillon sont obtenues par radiographies successives de l'échantillon subissant un mouvement de rotation, soumis à un rayonnement X intense. Le volume de l'échantillon est reconstruit de manière informatique à partir des radiographies 2D, à l'aide d'algorithmes développés par l'ESRF.

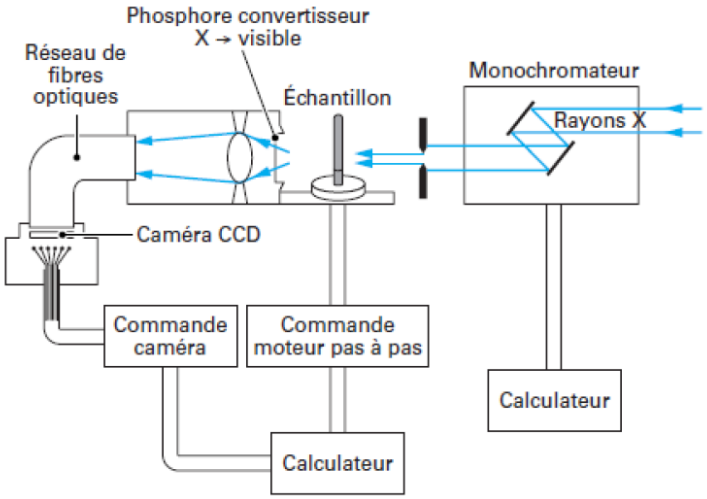


Figure 53 : Principe de fonctionnement d'un montage de microtomographie installé sur un synchrotron [14].

4. Conclusion-Résumé

La stratégie mise en jeu pour étudier le comportement du molybdène en conditions de réactivité entre calcinat et fritte de verre est établie sur le choix de compositions de calcinats enrichis en oxydes de molybdène, sodium, aluminium et néodyme dans une fritte de verre simplifiée (SiO_2-Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3) et une fritte plus complexe contenant du calcium (FNOC57).

L'étude des calcinats seuls permet d'abord de déterminer les conditions de formation des phases cristallines notamment de type molybdates (sodium, calcium) et aluminates (sodium, néodyme) ainsi que leur domaine de stabilité. La méthode repose sur le couplage de résultats obtenus par ATD/ATG et DRX *ex-situ* et *in-situ* associée à des quantifications de phases par affinements Rietveld. La phase amorphe est quant à elle étudiée par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al. Les résultats de ces travaux sont présentés au *Chapitre 4*.

Des tests volumiques en fonction du temps et de la température sont ensuite mis en œuvre pour décrire toutes les étapes de dissolution du calcinat dans la fritte de verre. Des analyses microsonde permettent de suivre quantitativement la dissolution des éléments du calcinat, en particulier le molybdène, dans la fritte de verre. La microstructure des verres est étudiée par DRX *ex-situ* et leur structure par spectroscopie RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al. L'évolution du réseau borosilicaté est suivie par RMN MAS ^{11}B. Les résultats de ces études sont présentés au *Chapitre 5*.

La stratégie expérimentale développée a pour but final de modéliser la dissolution du molybdate de sodium Na_2MoO_4, phase majoritaire contenue dans la « yellow phase », en fonction du temps et de la température. Pour cette raison, nous avons privilégié les expériences isothermes qui peuvent être utilisées pour quantifier la dissolution de Na_2MoO_4 en fonction du temps.

Cette démarche permettra également de décrire les mécanismes de formation d'intermédiaires réactionnels à l'origine de la formation de la « yellow phase » pouvant se former dans des verres plus complexes.

5. Références bibliographiques

1. El-Shereafy, E., et al., *Mechanism of thermal decomposition and γ-pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate [$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$]*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998. **237**(1): p. 183-186.
2. Ledoux, A. and J.F. Hollebecque, *Procédé de traitement d'un effluent liquide aqueux nitrique par calcination et vitrification.* Brevet WO2010076287 A3, 2010.
3. Monteiro, A., et al., *Chemical and mineralogical modifications of simplified radioactive waste calcine during heat treatment.* Journal of Nuclear Materials, 2014. **448**(1–3): p. 8-19.
4. Monteiro, A., *Étude des mécanismes de réactivité chimique des précurseurs lors de l'élaboration d'un verre de confinement de déchet de haute activité : de l'expérimentation à la modélisation*. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, 2012.
5. Abe, O., T. Utsunomiya, and Y. Hoshino, *The reaction of ternary mixtures of sodium nitrate, diboron trioxide and silica.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1983. **27**(1): p. 103-111.
6. Berg, R.W., D.H. Kerridge, and P.H. Larsen, *$NaNO_2$ + $NaNO_3$ Phase Diagram: New Data from DSC and Raman Spectroscopy.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. **51**(1): p. 34-39.
7. West, S.F. and L.F. Audrieth, *Differential thermal analysis of some heteropoly acids of molybdenum and tungsten.* Journal of Physical Chemistry, 1955. **59**(10): p. 1069-1072.
8. Fluegel, A., *Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach.* Glass Technol. : Europ. J. Glass Sci. Technol. , 2007. **48**(1): p. 13-30.
9. Hrma, P., et al., *Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(3): p. 820-828.
10. Schweiger, M.J., et al., *Cluster formation of silica particles in glass batches during melting.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**: p. 1359-1367.
11. Thompson, P., D.E. Cox, and J.B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3.* Journal of Applied Crystallography, 1987. **20**: p. 79–83.
12. Frontera, C. and J. Rodríguez-Carvajal, *FullProf as a new tool for flipping ratio analysis.* Physica B: Condensed Matter, 2003. **335**(1–4): p. 219-222.
13. Gouillart, E., et al., *In Situ Synchrotron Microtomography Reveals Multiple Reaction Pathways During Soda-Lime Glass Synthesis.* Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(5): p. 1504-1507.
14. Thiery, C. and J.L. Gerstenmayer, *Tomographie à rayons X*. Techniques de l'Ingénieur P950, 2002: p. 1-24.

CHAPITRE 4

ETUDE DES CALCINATS

Ce chapitre détaille les réactions et les composés cristallins formés dans des calcinats simplifiés contenant de l'oxyde de molybdène MoO_3 et/ou de néodyme Nd_2O_3. Nous nous intéressons à la microstructure, à la structure des calcinats en sortie du calcinateur et à leur évolution lors d'une élévation de température dans le but de déterminer d'éventuelles phases précurseurs de la formation de la « yellow phase » et des silicates de terres rares et de calcium.

Ceci est rendu possible grâce à l'utilisation de méthodes de caractérisation complémentaires *ex-situ* telles que la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire à l'Angle Magique (RMN MAS) sur les noyaux ^{23}Na et ^{27}Al et la diffraction des Rayons X (DRX) associée à des affinements de type Rietveld qui permettent de quantifier les proportions des phases (cristallisée et amorphe) par ajout d'un standard interne de silicium pur dans les calcinats (cf. *Chapitre 3*). De plus, les évolutions microstructurales, thermiques et massiques lors d'une élévation de température sont déterminées par des méthodes *in-situ* en température (DRX et ATD/ATG). Ces résultats serviront de base pour mieux comprendre les interactions entre le calcinat et la fritte de verre qui se produisent à haute température quand ces deux constituants sont en contact (*Chapitre 5*).

Ce chapitre est décliné en quatre parties, abordant différents systèmes d'une complexité chimique croissante :

i) le système simplifié $NaNO_3$-$Al(NO_3)_3$,$9H_2O$ qui ne contient ni molybdène, ni néodyme est d'abord étudié,

ii) Ensuite du molybdène seul est ajouté,

iii) Puis, du néodyme seul est ajouté,

iv) Enfin, des résultats de systèmes contenant du molybdène et du néodyme sont présentés.

Partie 1 : Etude d'un calcinat simple Na_2O-Al_2O_3

1. Etude du calcinat C-0Mo-0Nd simplifié ($NaNO_3$-$Al(NO_3)_3$,$9H_2O$)

La microstructure et la structure du calcinat C-0Mo-0Nd ainsi que son évolution en température sont décrites ici afin d'identifier les réactions entre les composés majeurs ($NaNO_3$, Al_2O_3) présents dans les calcinats. De cette façon, l'évolution de l'ossature même du calcinat est quantifiée afin de mieux comprendre, par la suite, le rôle des oxydes de molybdène et de néodyme présents dans les calcinats de composition plus complexe.

1.1. Rappel des résultats de caractérisation du calcinat C-2010

Avant de présenter les résultats obtenus lors de cette étude, nous rappelons les résultats d'un premier travail sur des calcinats appartenant au système simplifié ($NaNO_3$-$Al(NO_3)_3$,$9H_2O$), mené dans le cadre de la thèse d'Amélie Monteiro [1]. Ce travail précédent a consisté à étudier l'influence du rapport Na/Al sur la minéralogie et la microstructure des calcinats, apportant une compréhension importante des rôles du sodium et de l'aluminium. Le calcinat « C2 » (de composition $80Al_2O_3$-$20Na_2O$ en % massiques) synthétisé et étudié par [1] a été repris ici, où il s'appelle C-0Mo-0Nd.

Les caractérisations microstructurales par DRX *ex-situ*, associées à des études structurales par spectroscopie Raman, réalisées en 2010 sur la composition C2 par A. Monteiro sont résumées dans le Tableau 13 (sous le nom C-2010). Ces résultats montrent que ce calcinat contient initialement (après calcination, cf. *Chapitre 3*) du nitrate de sodium et de l'alumine amorphe. Lors de traitements thermiques, il se décompose et cristallise sous forme d'aluminates de sodium dont la nature dépend de la température du traitement avec la formation de $NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$, $NaAl_{11}O_{17}$ à 650 °C, 900 °C et 1000 °C respectivement. L'alumine amorphe caractérisée à 650 °C n'était plus décrite à 800 °C, 900 °C et 1000 °C. Cependant, ce premier travail mené par A. Monteiro n'a pas employé de DRX *in-situ* pour décrire l'évolution microstructurale du calcinat en température, ni de méthode d'affinement Rietveld pour quantifier les proportions des phases, en particulier l'amorphe qui est difficile à mettre en évidence. Pour toutes ces raisons, l'analyse du calcinat synthétisé en 2010 a été approfondie. En particulier, ce calcinat a été étudié (en 2013) par une méthodologie couplant des études structurales (RMN), microstructurales (DRX *ex-situ* et *in-situ* en température) ainsi que des expériences d'analyse thermique et thermogravimétrique (ATD/ATG) afin de quantifier les phases formées et leurs proportions en fonction de la température.

Tableau 13 : Phases observées dans le calcinat C-2010. Les phases cristallines sont détectées par Diffraction des Rayons X et l'alumine amorphe à température ambiante est mise en évidence par Raman d'après Monteiro [1]. Notons qu'il est possible que l'alumine amorphe soit aussi présente à haute température, mais pas décrite par [1].

C-2010 [1]	
Calcination	$NaNO_3$ rhomboédrique (36-1474) Al_2O_3 amorphe
1h 650 °C	γ- $NaAlO_2$ quadratique (19-1179)
1h 800 °C	γ- $NaAlO_2$ quadratique (19-1179)
1h 900 °C	γ- $NaAlO_2$ quadratique (19-1179) $NaAl_6O_{9,5}$ quadratique (47-0320)
1h 1000 °C	γ- $NaAlO_2$ quadratique (19-1179) $NaAl_6O_{9,5}$ quadratique (47-0320) $NaAl_{11}O_{17}$ hexagonal (79-2288)

1.2. Analyse et caractérisation du calcinat C-0Mo-0Nd avant et après traitement thermique

1.2.1. Caractérisations microstructurales par DRX et RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al du calcinat C-0Mo-0Nd

Le diffractogramme obtenu par DRX du calcinat C-0Mo-0Nd en 2013 (Figure 54a) montre que les phases identifiées sont différentes de celles du calcinat caractérisé en 2010 (Tableau 13). En particulier, bien que le nitrate de sodium soit détecté dans les deux calcinats (C-2010 et C-0Mo-0Nd), la présence d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$; gibbsite) est clairement identifiée dans le calcinat C-0Mo-0Nd alors que cette phase était absente en 2010. La quantité de la phase amorphe indiquée par les résultats d'affinement Rietveld (cf. Tableau 14) et la composition de cette phase sont aussi des aspects importants qui seront abordés par la suite.

La spectroscopie RMN MAS des noyaux ^{23}Na et ^{27}Al (cf. Figure 55 et Figure 56) permet d'affiner l'identification des phases en précisant notamment les éléments chimiques en présence dans les phases amorphes. Deux signaux sont observés en RMN MAS ^{23}Na. Le premier autour de -8 ppm est attribué à du $NaNO_3$ cristallin. Le second, entre 10 et -6 ppm, témoigne de la présence d'une ou plusieurs phase(s) amorphe(s) enrichie(s) en sodium. Les résultats de RMN MAS ^{27}Al montrent quant à eux la présence de $Al(OH)_3$ cristallin dont le signal est caractérisé par un pic fin autour de 10 ppm. Ces résultats sont donc compatibles avec les données de DRX sur les mêmes échantillons, mais indiquent des différences majeures avec les résultats obtenus en 2010, où seuls $NaNO_3$ cristallin et Al_2O_3 amorphe étaient identifiés en sortie de calcinateur.

1.2.2. Caractérisations microstructurales par DRX et RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al du calcinat C-0Mo-0Nd après traitement thermique à 1000 °C

Les résultats des mesures DRX et des affinements Rietveld du calcinat C-0Mo-0Nd traité thermiquement à 1000 °C pendant une heure (le suffixe « TT » est alors rajouté) montrent une différence significative de microstructure par rapport au calcinat de départ, avec la présence de phases de type aluminates de sodium ($NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$; Figure 54b) ainsi qu'une phase amorphe (cf. Tableau 14). Toutefois, cet assemblage à 1000 °C diffère des résultats obtenus en 2010 après un traitement thermique [1], avec l'absence de $NaAl_6O_{9,5}$ et la présence d'un composé amorphe.

Les résultats d'une étude par RMN MAS sur le calcinat C-0Mo-0NdTT (cf. Figure 55 et Figure 56) confirment ceux de DRX, avec des pics caractéristiques de la présence de $NaAlO_2$ (autour de 20 ppm en RMN ^{23}Na et 80 ppm en RMN ^{27}Al) et l'existence d'une phase amorphe en RMN ^{27}Al pouvant correspondre à de l'alumine. La phase $NaAl_{11}O_{17}$ est également détectée par RMN ^{27}Al (présence de pics autour de 68 ppm et entre 20 et -12 ppm), alors que le $NaAl_6O_{9,5}$ est effectivement absent. Cependant, le $NaAl_{11}O_{17}$ n'est pas observé en RMN ^{23}Na. Il se pourrait que la limite de détection de la RMN ^{23}Na soit atteinte car cette phase contient seulement un atome de sodium pour six atomes d'aluminium et est présente en faible quantité dans le calcinat (~10 % mass.). En revanche les phases $NaNO_3$ et $Al(OH)_3$ sont clairement absentes.

Afin de vérifier la stabilité des phases contenues dans le calcinat C-0Mo-0NdTT synthétisé en 2014 (noté 08/2014) lors de sa période de stockage, une nouvelle mesure RMN de l'échantillon a été réalisée huit mois plus tard (noté 03/2015). Si la phase $NaAl_{11}O_{17}$ semble plus ou moins stable, les résultats obtenus montrent une variation significative de la signature de $NaAlO_2$ engendrée par l'hydratation du calcinat au cours de son exposition à l'air ambiant (cf. Figure 57). Il semblerait que ces résultats militent pour la formation d'une phase amorphe par réaction entre $NaAlO_2$ et l'eau, en effet :

- ✓ L'intensité du signal de $NaAlO_2$ diminue en RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al.
- ✓ Dans le calcinat C-0Nd-0MoTT mesuré en 2015, les pics en RMN MAS ^{23}Na observés entre 10 ppm et -6 ppm sont semblables à ceux de l'échantillon C-0Nd-0Mo qui contient une phase amorphe (identifiée par la suite comme étant de composition $Na[Al(OH)_4]$).
- ✓ L'augmentation de l'intensité du signal vers 70 ppm en RMN MAS ^{27}Al qui semble confirmer la formation d'une phase amorphe contenant de l'aluminium en coordinence 4.

Les différentes signatures des phases étant superposées sur les spectres MAS, des spectres MQMAS de ^{27}Al ont été acquis aux deux dates (cf. Figure 58) afin de séparer les différentes contributions. Pour chaque calcinat, le spectre MQMAS, représenté en deux dimensions, permet de corréler le spectre dans lequel on s'est affranchi de l'élargissement quadripolaire (dimension isotrope) avec le spectre MAS, pour lequel l'interaction quadripolaire du second ordre n'a pas été supprimée par la rotation à l'angle magique (dimension MAS). Sur ces spectres, les contributions dues aux entités AlO_4 sont clairement distinguées. Une première contribution centrée autour de -45 ppm sur la dimension isotrope est observée à la fois en 2014 et en 2015 et est rattachée à la phase $NaAlO_2$ (80 ppm en dimension MAS). Une seconde contribution plus fine centrée autour de -45 ppm sur la dimension isotropique (70 ppm en dimension MAS) est également observée en 2015 et pourrait correspondre à la phase amorphe créée par réaction entre $NaAlO_2$ et l'eau. Les contributions liées aux entités AlO_6 sont également observées autour d'un déplacement chimique de -10 ppm sur la dimension isotrope (10 ppm en dimension MAS) qui sont attribuées aux phases Al_2O_3 amorphe et $NaAl_{11}O_{17}$ cristallin.

Néanmoins, des mesures par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al réalisées sur le calcinat C-0Mo-0NdTT hydraté 03/2015 quelques heures après que celui-ci ait subi un séchage à 200 °C pendant deux heures (cf. Figure 57) montrent que le calcinat tend à retrouver des signatures proches de celles observées dans l'échantillon 08/2014.

Le Tableau 15 récapitule les phases détectées par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al dans le calcinat C-0Mo-0Nd avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

(a) **(b)**

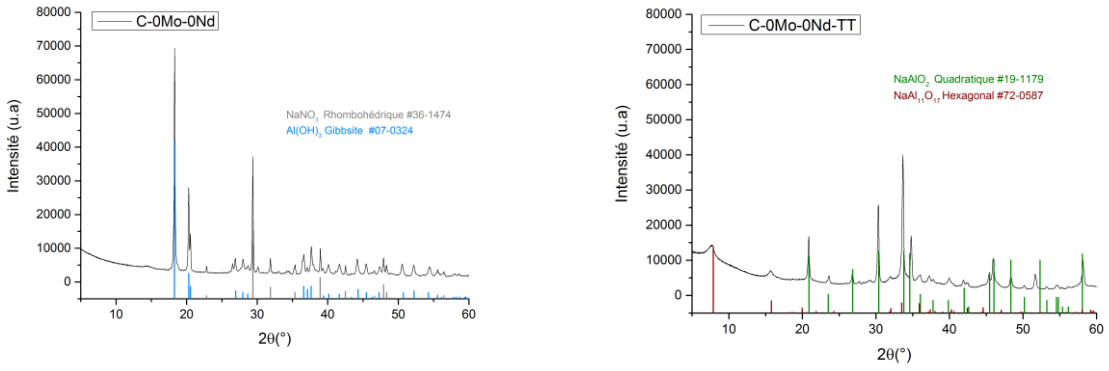


Figure 54 : Diffractogrammes de Rayons X du calcinat C-0Mo-0Nd (a) avant traitement thermique et (b) après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

Tableau 14 : Phases observées dans le calcinat C-0Mo-0Nd et fractions massiques associées déterminées par affinement Rietveld.

Phases	**Structure et ref. PDF**	**C-0Mo-0Nd**	**C-0Mo-0NdTT**
$NaNO_3$	rhomboédrique (36-1474)	10,40 ± 0,10	-
$NaAlO_2$	quadratique (19-1179)	-	47,93 ± 0,30
$NaAl_{11}O_{17}$	hexagonal (72-0587)	-	9,67 ± 0,14
$Al(OH)_3$ gibbsite	monoclinique (07-0324)	30,31 ± 0,17	-
Amorphe		59,29 ± 2,60	42,40 ± 2,20

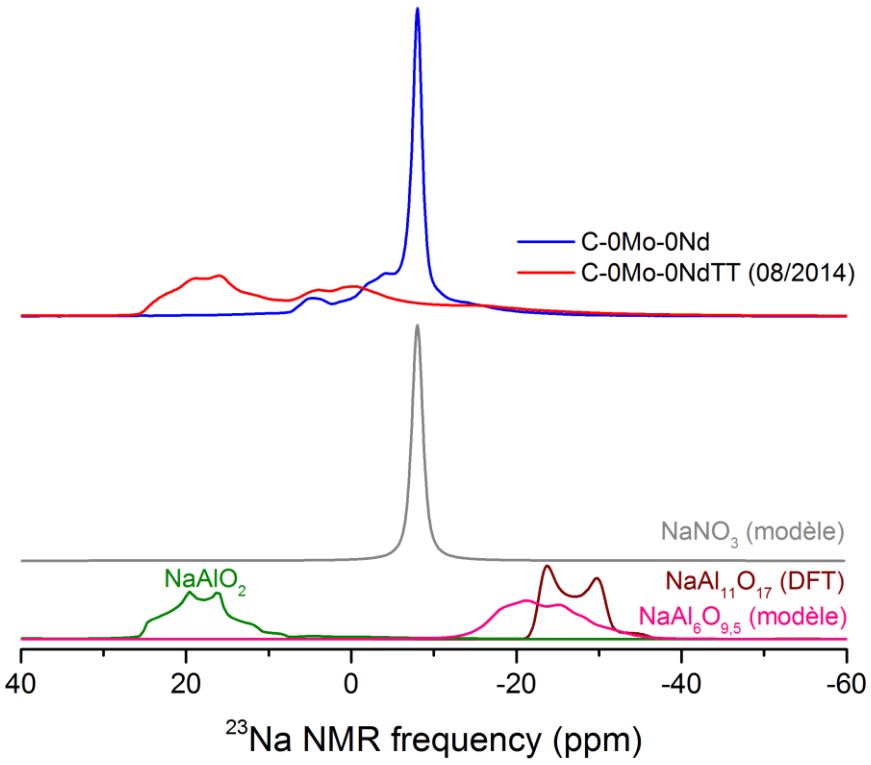


Figure 55 : Spectres acquis par RMN MAS ^{23}Na du calcinat C-0Mo-0Nd avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

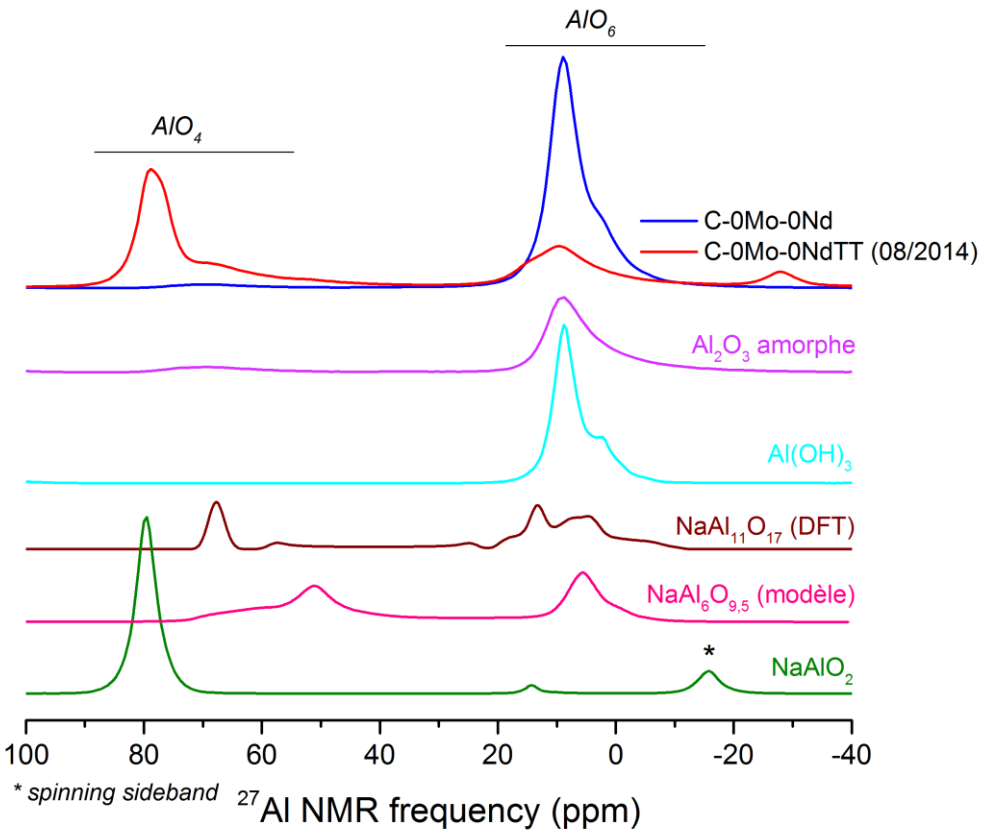


Figure 56 : Spectres acquis par RMN MAS ^{27}Al du calcinat C-0Mo-0Nd avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

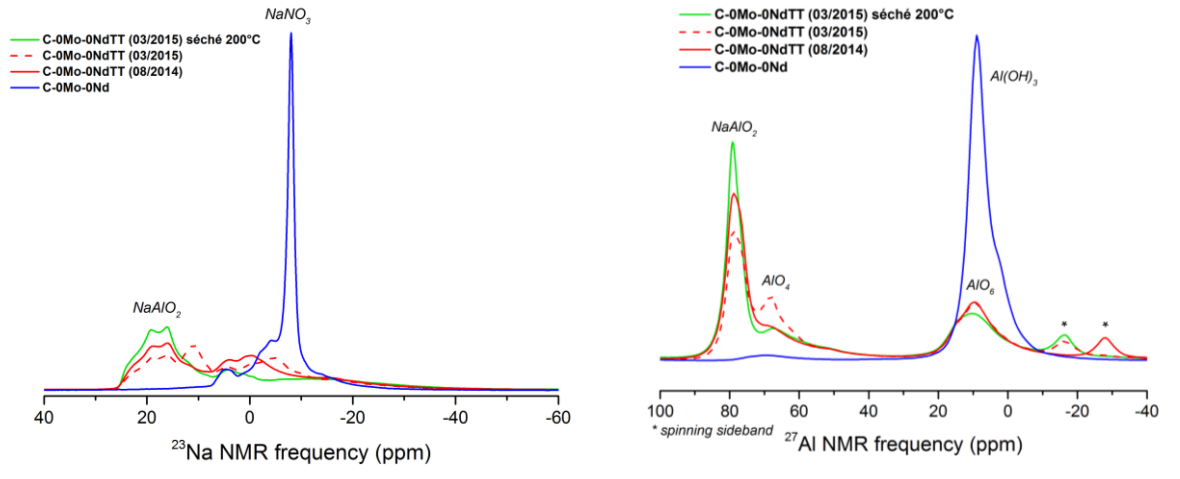


Figure 57 : Mise en évidence de l'hydratation du calcinat C-0Mo-0NdTT par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al.

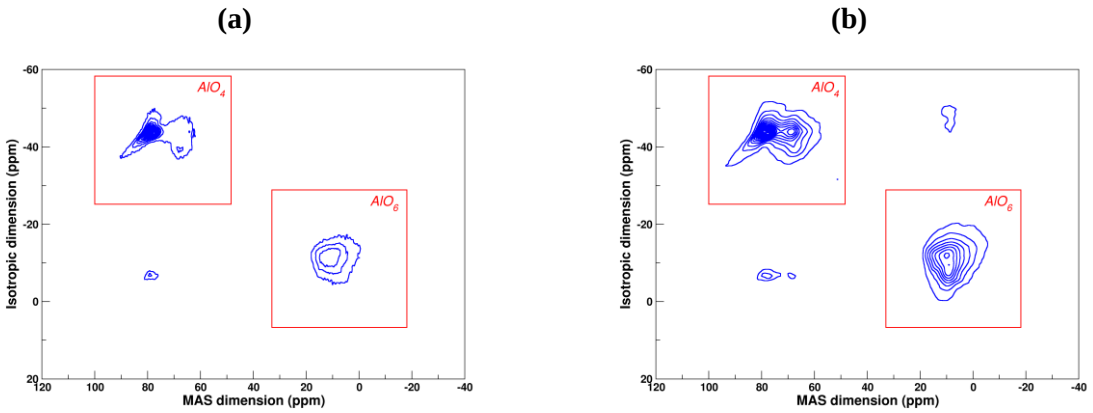


Figure 58 : Mise en évidence de l'hydratation du calcinat C-0Mo-0NdTT par RMN MQMAS ^{27}Al (a) en août 2014 et (b) en mars 2015.

Tableau 15 : Récapitulatif des phases détectées par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al dans le calcinat C-0Mo-0Nd avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

	C-0Mo-0Nd	**C-0Mo-0NdTT 08/2014**	**C-0Mo-0NdTT 03/2015**
RMN ^{23}Na	$NaNO_3$ Phase amorphe*	$NaAlO_2$	$NaAlO_2$ Phase amorphe* ($NaAlO_2 + H_2O$)
RMN ^{27}Al	$Al(OH)_3$	$NaAlO_2$ $NaAl_{11}O_{17}$ Al_2O_3 amorphe	$NaAlO_2$ $NaAl_{11}O_{17}$ Al_2O_3 amorphe Phase amorphe* ($NaAlO_2 + H_2O$)

*Il est démontré que cette phase correspond à une stœchiométrie de $Na[Al(OH)_4]$

1.3. Etude du calcinat C-0Mo-0Nd in-situ en température

1.3.1. Analyse DRX in-situ du calcinat C-0Mo-0Nd

Les évolutions microstructurales du calcinat C-0Mo-0Nd en température sont déterminées grâce à une expérience de DRX *in-situ* en température effectuée entre 30 °C et 1100 °C lors d'une élévation de température de 30 °C/min (les acquisitions sont réalisées lors de paliers isothermes d'une heure tous les 100 °C). Les résultats présentés dans la Figure 59 montrent que le calcinat débute ses transformations vers 300 °C, avec le $NaNO_3$ détecté à température ambiante à l'état solide qui devient liquide (disparition du pic de diffraction) conformément à la température de fusion connue de $NaNO_3$ (307 °C) [2] et la gibbsite ($Al(OH)_3$) qui se décompose [2]. La formation de $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$ est observée à plus haute température, à partir de 700 °C et 1000 °C respectivement (Figure 59a). Grâce à

l'analyse Rietveld de l'ensemble des diffractogrammes, les fractions de phases cristallines peuvent être quantifiées en fonction de la température (Figure 59b). Comme le montre cette figure, l'état initial du calcinat est identique à celui déterminé par DRX *ex-situ* associé à un affinement de type Rietveld ce qui atteste de l'homogénéité du calcinat. De plus, l'état final du calcinat chauffé au cours de l'expérience de DRX *in-situ* est identique à celui obtenu après un traitement thermique d'une heure à 1000 °C en four annexe (rampe de 10 °C/min), montrant une cohérence des résultats qui indique que la nature et la proportion des composés formés sont faiblement dépendantes du chemin thermique utilisé.

(a) **(b)**

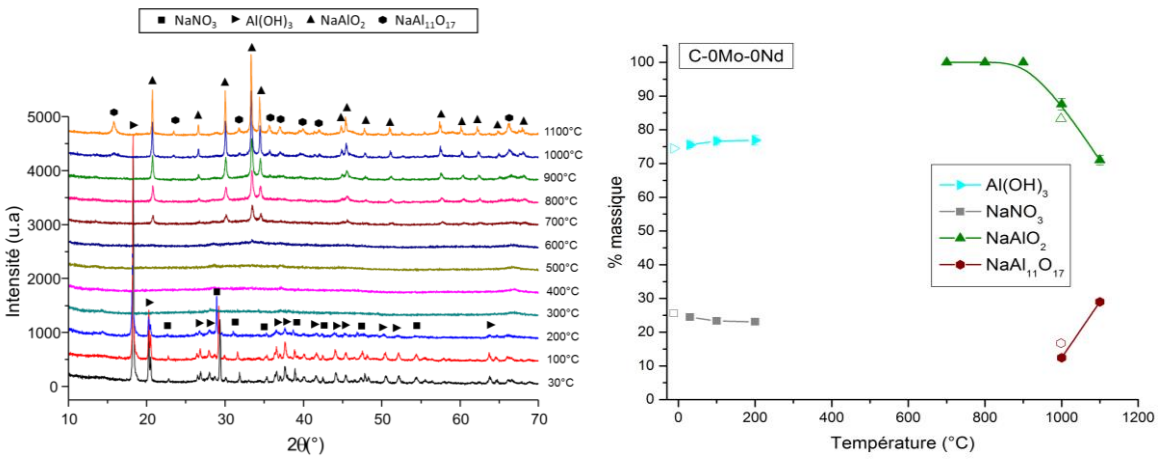


Figure 59 : (a) Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du calcinat C-0Mo-0Nd (b) Evolution des fractions cristallines en fonction de la température déterminées par affinement Rietveld des diffractogrammes et normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe. Les symboles évidés correspondent aux quantifications Rietveld renormalisées sans amorphe obtenues par DRX ex-situ à la température ambiante et après un traitement thermique du calcinat à 1000 °C pendant une heure. L'incertitude est inférieure à 1 % massique.

1.3.2. Analyses thermique et massique (ATD/ATG) du calcinat C-0Mo-0Nd

Les évolutions thermique et massique du calcinat C-0Mo-0Nd ont été étudiées par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) de la température ambiante jusqu'à 1300 °C. Ces résultats sont comparés, ci-dessous, avec ceux obtenus en 2010 par A. Monteiro [1] (C-2010). L'évolution du flux de chaleur en fonction de la température des deux calcinats (cf. Figure 60) met en évidence quatre principaux phénomènes endothermiques résumés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Phénomènes endothermiques observés par ATD/ATG lors d'une élévation de température du calcinat C-0Mo-0Nd.

Température °C caractéristique ATD (flux thermique)	Température °C caractéristique ATG (perte de masse)	Processus	Référence
	Cas de C-0Mo-0Nd		
106	103	Déshydratation H_2O	
272	268	Décomposition $Al(OH)_3$	[3]
307	Aucune perte de masse associée	Fusion $NaNO_3$	[4], [1]
658	641	Dénitration $NaNO_3$	[1]

- ✓ A une température proche de 100 °C, un premier pic endothermique, associé à une perte de masse, témoigne de la déshydratation du calcinat.
- ✓ Entre 200 °C et 300 °C, le calcinat C-0Mo-0Nd, étudié en 2013, montre un pic endothermique majeur, avec une perte de masse associée. Il est à noter que ce pic n'était pas présent dans le calcinat C-2010 étudié par [1]. Ce pic est interprété comme la conséquence de la décomposition de $Al(OH)_3$, phase observée par DRX dans le calcinat C-0Mo-0Nd (mais absente dans le calcinat C-2010) et connue pour avoir une température de décomposition vers 300 °C.
- ✓ A 307 °C, un pic endothermique de faible amplitude est observé uniquement dans le cas du calcinat C-2010, sans perte de masse associée. Cette température est en accord avec la témpérature de fusion connue de $NaNO_3$ [2]. Ce phénomène est très certainement présent dans le calcinat C-0Mo-0Nd mais masqué par le pic associé à la décomposition de $Al(OH)_3$.
- ✓ Aux températures plus élevées (entre 450 °C et 700 °C), le quatrième pic endothermique observé est associé à une perte de masse importante. Ce pic est attribué à la décomposition des nitrates générant un dégagement gazeux de O_2 et de NOx (mélange de NO et NO_2) [5].
- ✓ Les pics exothermiques à 840 °C et 1040 °C pourraient être rattachés à la cristallisation respectivement de $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$. On peut noter que ce même processus est identifié dans le calcinat C-2010 aux températures respectives de 820 °C et 1079 °C avec en plus la cristallisation de $NaAl_6O_{9,5}$ à 1009 °C.
- ✓ Le pic exothermique à 1240 °C pourrait quant à lui être rattaché à la cristallisation d'alumine cristallisée de structure corindon (α-Al_2O_3) résultat de la calcination au-dessus de 1200 °C de toutes les autres espèces d'alumine [6].

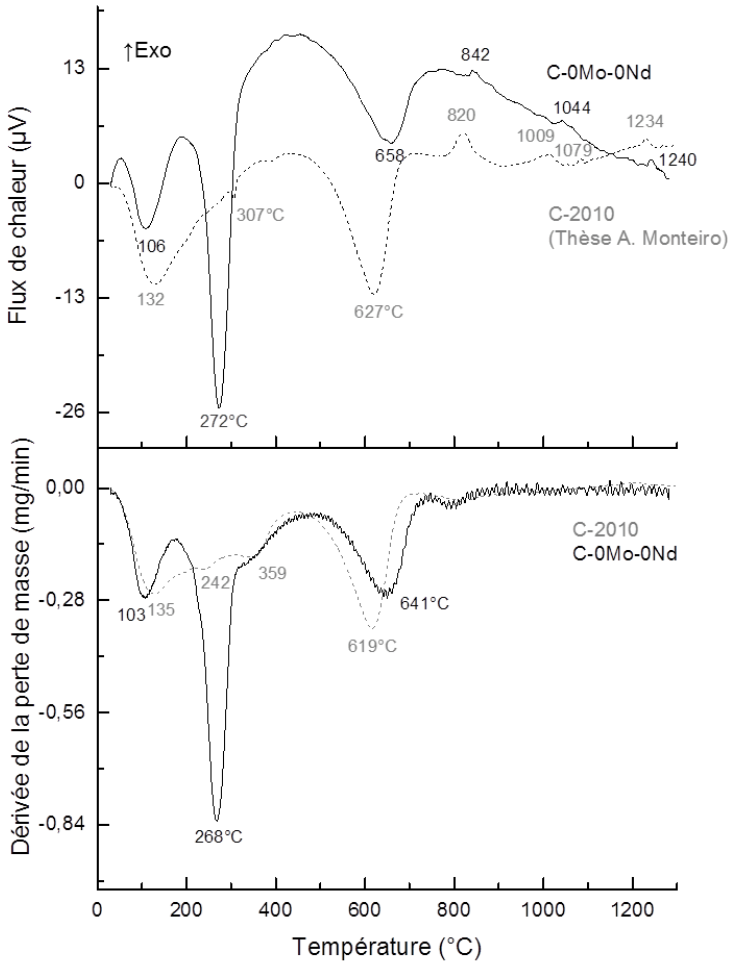


Figure 60 : Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques du calcinat C-0Mo-0Nd en 2010 (Thèse A. Monteiro [1]) et en 2015.

Les pertes de masse, résumées dans les Tableau 17 et Tableau 18, pour les calcinats C-2010 et C-0Mo-0Nd, sont également un aspect important pour la compréhension de notre système (abordée dans le paragraphe 1.5). Les valeurs reportées correspondent à celles :

a) mesurées par analyse thermogravimétrique (ATG) selon une rampe de 600 °C/heure (cf. Tableau 17),
b) mesurées par expérience de perte au feu à 1000 °C (traitement thermique à 1000 °C suivi d'un palier de 30 minutes selon une rampe de 600 °C/heure jusqu'à 400 °C et 400 °C/heure jusqu'à 1000 °C) qui inclut, comme en ATG, les pertes en eau à basse température (cf. Tableau 18).

La comparaison de ces valeurs montre que la perte de masse mesurée par l'expérience de perte au feu est très proche de celle déterminée par ATG, mais que cette perte de masse est plus grande pour C-0Mo-0Nd (~38 % mass.) que pour C-2010 (~30 % mass). La Figure 60 démontre que la perte de masse supplémentaire pour C-0Mo-0Nd est associée au processus qui a lieu vers 270 °C, attribué à la déshydratation de $Al(OH)_3$, ce qui est cohérent avec l'absence de cette phase dans le calcinat C-2010.

Tableau 17 : Pertes de masse observées en ATG pour les calcinats C-2010 et C-0Mo-0Nd.

Calcinat	Température	Phénomène	Perte de masse ATG (%)
C-2010	25-480 °C	Déshydratation	17,49
	480-700 °C	Dénitration $NaNO_3$	10,98
	700-1000 °C	Cristallisation	1,59
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**30,06**
C-0Mo-0Nd	25-200 °C	Déshydratation	8,66
	200-480 °C	Décomposition $Al(OH)_3$	19,35
	480-700 °C	Dénitration $NaNO_3$	9,83
	700-1000 °C	Cristallisation	0,15
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**37,99**

1.4. Analyses chimiques et bilans massiques

1.4.1. ICP-AES et le rapport Na_2O/Al_2O_3

Une analyse chimique par ICP AES a été effectuée sur le calcinat C-0Mo-0Nd pour vérifier sa composition (rappelons que ce calcinat a été synthétisé en 2010 par A. Monteiro [1] et analysé ici en 2013). Cette analyse permet de quantifier la teneur en sodium et en aluminium (cf. Tableau 18) montrant que la composition mesurée est proche de la composition nominale vis-à-vis du rapport Na_2O/Al_2O_3 et qu'il n'a pas changé depuis 2010.

1.4.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3 et H_2O

Une analyse complémentaire par chromatographie ionique permet de mesurer le pourcentage massique de NO_3 ionique du calcinat C-0Mo-0Nd (Tableau 18). A partir de cette mesure (11,05 % mass. NO_3), une perte de masse théorique peut être calculée (9,62 % mass de $NO_{2,5}$), très proche de la perte de masse observée par ATG dans la gamme de température de 480 à 700 °C, où la dénitration est attendue (9,83 % mass.).

Au vu de l'ensemble des résultats, la présence d'eau est également considérée de par la mise en évidence de gibbsite comme en témoigne les résultats de DRX et d'ATG (pertes de masse observées aux températures inférieures à 480 °C). Ainsi, la quantité d'eau dans le calcinat C-0Mo-0Nd de départ (28,17 % mass.) est définie comme la différence entre la perte de masse totale (~38 % mass.) et la perte de masse associée à la dénitration (9,83 % mass.).

Tableau 18 : Composition (% massiques) du calcinat C-0Mo-0Nd mesurée par analyses ICP, chromatographie ionique et expérience de perte au feu. L'incertitude sur les résultats d'ICP (cations) est inférieure à 10 % et celle sur les résultats de chromatographie ionique (anions) est inférieure à 15 %.

Résultats d'expériences	**%Al_2O_3**	**%Na_2O**	**%NO_3 (%$NO_{2,5}$)**	**Total Volatiles**
	C-0Mo-0Nd			
Composition (nominale)	80,00	20,00		
Composition (ICP)	79,01	20,99		
Taux de nitrates (chromatographie ionique)			11,05 (9,62)	
Perte au feu à 1000 °C (four annexe)				%H_2O+$NO_{2,5}$ =38,16

1.5. Discussion

1.5.1. Processus d'hydratation du calcinat C-0Mo-0Nd

Comme discuté par Monteiro [1], la présence de nitrate de sodium dans les calcinats à température ambiante est cohérente avec le fait que la température maximale atteinte dans le calcinateur (450 °C) ne permette pas de décomposer **le nitrate d'alcalin $NaNO_3$** (800 °C) ou de former des aluminates de sodium [7]. Cependant, comme indiqué ci-dessus, la quantité de NO_3 dosée dans le calcinat (11,05 % mass.) est en dessous de la valeur théorique attendue (~30 % mass.) si tout le sodium de départ est présent sous forme de $NaNO_3$. Cette observation indique soit un début de dénitration dans le calcinateur, soit une perte d'azote par échange avec l'atmosphère dans les conditions ambiantes. Les calculs de bilan massique exposés par la suite plaident en faveur de la première hypothèse.

En ce qui concerne les composés porteurs d'aluminium, et en accord avec les résultats de RMN et de DRX, **le nitrate d'aluminium** se trouve complétement dénitré après calcination et n'est pas présent dans le calcinat. Cette observation est cohérente avec la température de décomposition faible de ce composé (200 °C) [8]. De plus, la littérature ainsi que les résultats d'A. Monteiro

indiquent que la décomposition du nitrate d'aluminium dans le calcinateur conduit à la formation d'**alumine amorphe** à des températures comprises entre 200 et 400 °C [1],[8]. Cependant, dans l'étude du calcinat C-0Mo-0Nd effectuée en 2013 cette phase n'est pas identifiée, l'aluminium se trouvant dans ce cas dans une phase de type **gibbsite Al(OH)$_3$** (noté aussi Al_2O_3, $3H_2O$). Ceci suggère un processus de réaction de l'alumine amorphe avec l'humidité de l'air lors du stockage du calcinat au cours d'une période de trois ans. Cette hypothèse de l'hydratation est soutenue, par ailleurs, par les données de pertes au feu à 1000 °C et les analyses thermique et gravimétrique qui montrent une perte de masse totale supérieure pour le calcinat C-0Mo-0Nd (38 % massiques) par rapport aux valeurs données pour le calcinat C-2010 (30 % massiques) (cf. Tableau 17) qui ne contient pas de gibbsite. Notons, toutefois, que le rapport Na_2O/Al_2O_3 est bien conservé dans le calcinat C-0Mo-0Nd (cf. Tableau 18).

Toutefois, nous remarquons que la quantité d'eau initialement présente dans le composé $Al(OH)_3$ cristallin à température ambiante (10,49 % mass., calculée à partir des analyses Rietveld) est largement inférieure à la perte de masse totale mesurée par ATG entre 200 et 480 °C (19,35 % mass.), attribuée à la perte d'eau (cf. Tableau 17). Cette observation indique donc l'existence d'eau dans la phase amorphe dont la déshydratation s'opère dans cette même gamme de température. Une partie de l'eau perdue pourrait ainsi être intégrée dans la structure du composé trihydrate d'alumine *amorphe* (de type gibbsite) identifié dans les travaux de P. Burtin [6]. Par contre, la température de décomposition élevée (500 °C) du monohydrate d'alumine amorphe AlO(OH) (de type boehmite [3]), obtenu par décomposition de la gibbsite entre 175 et 205 °C [9], écarte l'hypothèse de sa présence dans le calcinat. L'eau peut aussi être contenue dans une phase amorphe riche en sodium. Cette possibilité sera explorée au paragraphe suivant où la question de la nature des composés amorphes présents dans le calcinat C-0Mo-0Nd sera plus largement abordée.

1.5.2. Composition de la phase amorphe dans le calcinat C-0Mo-0Nd à température ambiante

A partir de l'ensemble des résultats de caractérisation du calcinat C-0Mo-0Nd obtenus par ICP, DRX et RMN, il est possible de déterminer la composition de la phase amorphe présente dans le calcinat initial. L'Annexe 2A récapitule les données expérimentales ainsi que les résultats des calculs réalisés par bilan massique.

Les proportions massiques des phases de type $Al(OH)_3$ (30,31 %) et $NaNO_3$ (10,40 %) déterminées par affinement Rietveld permettent de calculer les pourcentages massiques d'H_2O (10,49 %) et de $NO_{2.5}$ (6,61 %) associés à ces phases cristallines. Pour cela les réactions de décomposition données par l'Équation 33 et l'Équation 34 sont considérées :

$$2Al(OH)_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)} \qquad \textit{Équation 33}$$

$$2NaNO_{3(s)} \rightarrow Na_2O_{(s)} + 2NO_{2,5(g)} \qquad \textit{Équation 34}$$

La masse totale de **$NO_{2,5}$ et H_2O dans la phase amorphe** est alors obtenue par différence entre la perte de masse totale mesurée par analyse thermogravimétrique (H_2O + $NO_{2,5}$ = 38 % massiques) et les pertes de masse calculées à partir des analyses Rietveld en considérant $NO_{2,5}$ associé à $NaNO_3$ cristallin et H_2O associé à $Al(OH)_3$ cristallin. Connaissant le taux de nitrates global contenu dans le calcinat déterminé par chromatographie ionique, il est possible de calculer précisément les quantités respectives de $NO_{2,5}$ (3,02 %) et H_2O (17,88 %) dans la phase amorphe.

La connaissance de la masse de calcinat après décomposition complète (62 % massiques), des teneurs en Na_2O (20,99 %) et Al_2O_3 (79,01 %) analysées chimiquement ainsi que la proportion de phases cristallines, permet de déterminer la composition chimique globale de la phase amorphe selon la relation suivante pour chaque oxyde :

$$composition\ \varphi\ amorphe = \frac{composition\ globale\ (ICP) * masse\ calcinat\ anhydre(ATG) - x * composition\ \varphi\ cristallisée}{y}$$

Avec x la proportion massique de phase cristallisée et y celle de phase amorphe déterminées par affinement Rietveld.

Cet exercice montre que la phase amorphe dans le calcinat initial C-0Mo-0Nd à température ambiante contient l'ensemble les éléments Al, Na, N, H.

A partir des calculs exprimés en mole d'élément (cf. Tableau 19) et sur la base des données bibliographiques et expérimentales, il est possible d'explorer la possibilité que la phase amorphe présente des rapports élémentaires proches de composés cristallins.

Par exemple, nous commençons par faire l'hypothèse que tout l'azote est associé à un composé de type **$NaNO_3$ amorphe**. Cette hypothèse est soutenue par les travaux de Consani *et al.* [10] et Hoffman *et al.* [11] qui ont mis en évidence la présence de $NaNO_3$ amorphe en milieu hydraté. Cependant, la quantité de Na est plus grande que celle de N. Supposant l'existence d'un composé fictif **de type NaOH amorphe** pour rendre compte du sodium en excès par rapport au $NaNO_3$ et en affectant les molécules d'eau restantes à l'aluminium, il peut être démontré que la stœchiométrie du composé restant est très proche du **trioxyde d'aluminium $Al(OH)_3$**. Les travaux de P. Burtin [6] et J. Rouquerol [12] étayent ce résultat en montrant la formation d'$Al(OH)_3$ faiblement cristallisé ou amorphe dans les procédés de fabrication d'alumine.

Toutefois, la cohérence en termes de stœchiométrie n'implique pas forcément l'existence d'environnements ressemblants à du $NaNO_3$, NaOH, et/ou $Al(OH)_3$ dans la phase amorphe. Par exemple, il n'y a pas de signature de groupes NaOH en RMN ^{23}Na dans le calcinat de départ. Cette observation sera cohérente avec une association de « NaOH » et « $Al(OH)_3$ » au sein de la phase amorphe, par exemple, sous forme de groupements $Na[AI(OH)_4]$. En effet, lors de la fabrication de l'alumine (notamment par le procédé Bayer), les précurseurs cristallins de NaOH et $Al(OH)_3$ peuvent conduire à très basse température à la formation de $Na[AI(OH)_4]$ [13] suivant l'Équation 35 :

$$Al(OH)_{3\,(s)} amorphe + NaOH\ amorphe_{(s)} = Na[Al(OH)_4]_{\,(s)}\ amorphe \qquad \textit{Équation 35}$$

Ce processus réactionnel est également connu dans la préparation des verres par voie sol-gel [14]. Dans notre cas, les précurseurs habituellement de type alkoxides ne sont pas nécessaires pour former $Na[AI(OH)_4]$. Un tel composé mixte enrichi en sodium et en aluminium pourrait correspondre à la phase amorphe non attribuée en RMN ^{23}Na et ^{27}Al.

Il est également connu que lors d'une élévation de température, le $Na[AI(OH)_4]$, produit par voie aqueuse, peut se décomposer en aluminate de sodium et en eau suivant l'Équation 36 :

$$Na[Al(OH)_4]_{\,(s)}\ amorphe\ = NaAlO_{2\,(s)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \textit{Équation 36}$$

Tableau 19 : Composition de la partie amorphe du calcinat C-0Mo-0Nd avant et après traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

		C-0Mo-0Nd	C-0Mo-0NdTT
% massique	**Al_2O_3**	49,20	94,43
	Na_2O	15,55	5,57
	$NO_{2,5}$	5,09	-
	H_2O	30,16	-
moles	**Al**	0,96	1,85
	Na	0,50	0,18
	N	0,09	-
	H	3,35	-
Nature des composés		$Na[Al(OH)_4]$ $NaNO_3$	Al_2O_3

1.5.3. Résumé des phases présentes dans le calcinat C-0Mo-0Nd à température ambiante

Le Tableau 20 fait un bilan des phases cristallines, amorphes et des espèces volatiles associées du calcinat C-0Mo-0Nd initial après trois ans de stockage. Il récapitule également les températures et les réactions chimiques de décomposition et de déshydratation. Ainsi, en considérant l'ensemble des réactions chimiques qui ont lieu entre 25 °C et 700 °C, il est possible d'expliquer l'intégralité des

pertes de masse mesurée par analyse thermogravimétrique dans cette gamme de température lors d'une élévation de température à 10 °C/min.

Tableau 20 : Bilan des phases cristallines, amorphes et des espèces volatiles associées du calcinat C-0Mo-0Nd initial après trois ans de stockage. Les réactions chimiques de déshydratation et de décomposition entre 25 °C et 700 °C sont également décrites.

Nature des phases présentes dans le calcinat initial C-0Mo-0Nd	**Réaction chimique**	**T °C de réaction**	**% H_2O**	**% $NO_{2,5}$**	**Perte de masse ATG**
$Na[AI(OH)_4]$ amorphe	$Na[AI(OH)_4]_{(s)} \rightarrow NaAlO_{2\,(s)} + 2H_2O_{(g)}$	25 °C-200 °C	8,74	0	8,66
$Al(OH)_3$ cristallin	$2Al(OH)_{3\,(s)} \rightarrow Al_2O_{3\,(s)} + 3H_2O_{(g)}$	200 °C-480 °C	19,45		19,35
$Al(OH)_3$ amorphe					
$NaNO_3$ cristallin	$2NaNO_{3\,(l)} \rightarrow Na_2O + 2NO_{2,5\,(g)}$	480 °C-700 °C	0	9,64	9,83
$NaNO_3$ amorphe					
Total			37,83		37,84

1.5.4. Composition de la phase amorphe dans le calcinat C-0Mo-0Nd après un traitement thermique à 1000 °C

De la même façon que pour le calcinat initial, il est possible de déterminer la composition de la phase amorphe présente dans le calcinat C-0Mo-0Nd après traitement thermique à 1000 °C à partir de l'ensemble des résultats de caractérisation obtenus par ICP, DRX et RMN. L'Annexe 2 récapitule les données expérimentales ainsi que les résultats des calculs réalisés par bilan massique.

En détail, les proportions massiques des phases de type $NaAlO_2$ (47,93 %) et $NaAl_{11}O_{17}$ (9,67 %) déterminées par affinement Rietveld permettent de calculer les pourcentages massiques de Na_2O (18,63 %) et Al_2O_3 (38,97 %) associés aux phases cristallines.

L'absence de perte de masse au-delà de 700 °C mise en évidence par ATG montre qu'à 1000 °C le calcinat ne contient plus aucune trace d'eau ou de nitrates et qu'il est constitué uniquement des éléments Al, Na et O. **Les quantités en Na_2O et en Al_2O_3 dans la phase amorphe** (cf. Tableau 19**)** sont alors obtenues par différence entre les teneurs en Na_2O (20,99 %) et Al_2O_3 (79,01 %) analysées chimiquement et celles calculées à partir des affinements Rietveld en considérant Na_2O et Al_2O_3 associées aux aluminates de sodium $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$.

Cet exercice suggère que la phase amorphe est largement dominée par l'aluminium, avec une teneur calculée de Na_2O inférieure à 5 %. L'hypothèse d'un amorphe très riche en alumine est aussi soutenue par les résultats de RMN ^{27}Al (cf. Figure 56) et la cristallisation à plus haute température (1240 °C) d'alumine α de type corindon mise en évidence par ATD. Cette cristallisation en α-Al_2O_3 s'inscrit dans

le processus de cristallisation de l'alumine amorphe décrit par Abbasttista *et al.* [15] selon les transformations allotropiques (γ-Al_2O_3 (cubique) à 880 °C et α-Al_2O_3 (hexagonal) à 1160 °C) conduisant à la forme allotropique la plus stable thermodynamiquement à haute température, α-Al_2O_3 (hexagonal) [16]. La conversion de l'alumine amorphe en α-Al_2O_3 dépend de la température et du temps de traitement thermique, mais est totale pour une température de chauffage supérieure à 1230 °C [17]. Il est à remarquer que la forme gamma de l'alumine n'est pas observée ici. Ceci peut s'expliquer par le fait que les travaux d'Abbattista considèrent le nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$ comme précurseur de l'alumine amorphe, alors que dans notre étude l'alumine amorphe est obtenue par décomposition de $Al(OH)_3$. A cet égard, il est à noter que les travaux de Chuah *et al.* [18] montrent que l'alumine amorphe formée à partir d'hydroxyde d'aluminium est très stable thermiquement et que la transformation en α-Al_2O_3 est retardée, expliquant pourquoi l'alumine est directement obtenue sous la forme α-Al_2O_3 .

1.5.5. Résumé des transformations du calcinat C-0Mo-0Nd jusqu'à 1000 °C

L'ensemble des données expérimentales permet de décrire le mécanisme de formation des phases cristallines et amorphes du calcinat C-0Mo-0Nd lors d'une élévation de température comme détaillé ci-après.

- **Entre 25 °C et 480 °C**

Après la perte d'eau adsorbée vers 100 °C, les résultats ATD-ATG (cf. Figure 60) montrent que la gibbsite se décompose entre 200 °C et 300 °C. Il est proposé que cette décomposition forme de l'alumine amorphe suivant l'Équation 33.

Le composant $Na[Al(OH)_4]$ de la phase amorphe présent à température ambiante (cf. paragraphe 1.5.2) semble perdre son eau aussi dans cette gamme de température, mais le Na_2O et Al_2O_3 associés continuent à contribuer à la phase amorphe, car aucune phase cristalline nouvelle n'apparaît. Il est supposé que $Na[Al(OH)_4]$ se décompose (déshydrate) en eau et en un composé $NaAlO_2$ amorphe selon l'Équation 36.

- **Entre 480 °C et 1000 °C**

Autour de 640 °C, un maximum de perte de masse est observé en ATG (cf. Figure 60) simultanément à l'apparition de $NaAlO_2$ détecté par DRX *in-situ* (cf. Figure 59). Cette perte de masse est interprétée comme la dénitration de $NaNO_3$ liquide liée à une réaction avec l'alumine amorphe suivant l'Équation 37 :

$$2NaNO_{3\,(l)} + Al_2O_3\ amorphe_{(s)} \xrightarrow{700°C} 2NaAlO_2\ cristallin_{(s)} + 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \textit{Équation 37}$$

En effet, un bilan massique pour le calcinat C-0Mo-0Nd montre que la perte de masse dans cette gamme de température déterminée en ATG correspond bien à l'azote associé avec le $NaNO_3$ de départ déterminé par ICP (cf. Annexe 2). L'ensemble des résultats (ATD et DRX) montre donc que tout le Na_2O disponible est « libéré » dans une gamme réduite de température vers 640 °C pour former $NaAlO_2$ cristallin. De toute évidence, la cristallisation de ce composé à une température inférieure à la température de dénitration de $NaNO_3$ pur (800 °C) suggère que l'alumine joue le rôle de déclencheur de la dénitration, comme il avait été montré par A. Monteiro [1]. La cristallisation de $NaAlO_2$ à partir de la phase amorphe est aussi prédite dans cette gamme de température car la quantité de $NaAlO_2$ produite (47,93 % mass.) dépasse largement celle possible à partir du $NaNO_3$ seul (14,64 % mass.). D'après les résultats de DRX *in-situ* (cf. Figure 59), la cristallisation de $NaAlO_2$ ne peut s'opérer qu'à une température supérieure ou égale à 700 °C et, plus précisément, le pic exothermique maximal à 840 °C observé en ATD (cf. Figure 60) peut être attribué à cette cristallisation.

$$NaAlO_2\ amorphe_{(s)} \rightarrow NaAlO_2\ cristallin_{(s)} \qquad \textit{Équation 38}$$

A plus haute température, l'absence de pertes de masse en ATG associée aux données de DRX *ex-situ* et *in-situ* indique que le $NaAlO_2$ cristallin réagit par la suite avec l'alumine amorphe résiduelle pour former du $NaAl_{11}O_{17}$. La formation de ce composé ne résulte donc pas directement de la dénitration de $NaNO_3$, mais bien d'une réaction entre $NaAlO_2$ et l'alumine amorphe à l'état solide suivant l'équation :

$$NaAlO_2\ cristallin_{(s)} + 5Al_2O_3\ amorphe_{(s)} \xrightarrow{1000°C} NaAl_{11}O_{17(s)} \qquad \textit{Équation 39}$$

Cette réaction n'est néanmoins pas complète, il reste du $NaAlO_2$ et une quantité significative d'alumine amorphe (42,40 %) qui n'ont pas réagi à 1000 °C comme en témoigne les résultats de DRX *ex-situ* (cf. Tableau 14).

Les pics exothermiques observés en ATD et maximaux à 840 °C (début 833 °C) et 1040 °C (début 1027 °C) correspondent respectivement à la cristallisation des aluminates de sodium $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$. Le léger décalage avec les températures de cristallisation mises en évidence par DRX (700 °C et 1000 °C) pour ces phases montre que la température de formation des aluminates de sodium dépend de la cinétique de cristallisation du calcinat. En effet, les paliers en température d'une heure tous les 100 °C imposés au calcinat lors de l'expérience de DRX *in-situ* selon une rampe de 1800 °C/h laissent plus de temps aux phases pour se former que l'expérience ATD qui se déroule selon une rampe continue de 600 °C/h (cf. Tableau 21).

Un autre aspect cinétique important à remarquer est que l'état final du calcinat à 1000 °C est identique quelle que soit la technique de caractérisation *ex-situ* (DRX, RMN) ou *in-situ* (DRX, ATD-

ATG) utilisée et ce aussi bien sur le plan qualitatif que quantitatif. Ceci est vérifié du point de vue de la dénitration par ATG et expérience de perte au feu (cf. Tableau 17) et de la cristallisation des phases aluminates de sodium par DRX *ex-situ* et *in-situ* (cf. Figure 59b). Cette observation démontre que la cinétique de décomposition du calcinat est un phénomène rapide indépendant de la rampe en température imposée au calcinat lors du traitement thermique (cf. Tableau 21).

Tableau 21 : Rampe en température imposée au calcinat lors d'un traitement thermique à 1000 °C pour diverses techniques expérimentales.

Expérimentation	**Rampe en température**	**Temps de palier à 1000 °C**
Traitement thermique pour caractérisations *ex-situ* (DRX et RMN)	600 °C/heure	1 heure
DRX *in-situ*	Palier d'une heure de 100 °C à 1000 °C tous les 100 °C ; rampe de 1800 °C/heure	1 heure
ATD-ATG	600 °C/heure	Aucun
Perte au feu	600 °C/heure jusqu'à 400 °C et 400 °C/heure jusqu'à 1000 °C)	30 minutes

1.5.6. Comparaison entre le calcinat C-0Mo-0Nd et le calcinat C-2010 : influence de l'hydratation sur les processus de transformation du calcinat en température

Les résultats présentés ci-dessus montrent qu'une importante hydratation du calcinat est intervenue entre la caractérisation de C-2010 par Monteiro [19] et nos analyses du même matériau (C-0Mo-0Nd). Nous considérons ici les conséquences de cette hydratation sur le comportement à haute température avec à l'esprit le fait que les calcinats interagissent avec la fritte de verre vers une température de 700 °C (cf. travaux de Monteiro [19] et *Chapitre 5*).

- **Réversibilité de l'hydratation**

Les données de DRX *in-situ* indiquent que les décompositions à très basse température de $Na[Al(OH)_4]$ et de la gibbsite $Al(OH)_3$ amorphe et cristallin à 300 °C ne forment pas de nouvelles phases cristallines. L'aluminium libéré est présent uniquement sous forme d'alumine amorphe. L'hydratation semble ainsi être réversible et la minéralogie des calcinats C-2010 et C-0Mo-0Nd à 300 °C est très proche.

- **Influence sur la dénitration**

L'hydratation du calcinat ne semble pas avoir d'influence sur la perte de masse liée à la dénitration observée par ATG dans la gamme 480 °C-700 °C. Les valeurs de 2010 (10,98 % mass.) et de 2013 sont très proches (9,83 % mass.) (cf. Tableau 17). La température de dénitration du calcinat est néanmoins légèrement décalée de 620 °C à 640 °C. A l'origine, les deux calcinats présentaient la même granulométrie [40-100 µm], donc, à priori, ce paramètre ne semble pas pouvoir expliquer ce

décalage. Cependant, il est possible que les étapes d'hydratation et de déshydratation de l'échantillon 2013 aient modifié la taille des grains et/ou les microtextures, abaissant la barrière énergétique pour nucléer des phases.

- **Influence sur la cristallisation des aluminates de sodium**

Pour le calcinat C-2010, la cristallisation de $NaAlO_2$ observée à 650 °C en DRX *ex-situ* était attribuée, dans les travaux de A. Monteiro, à une réaction entre l'alumine amorphe et le sodium libéré lors de la dénitration et celle de $NaAl_{11}O_{17}$ à une réaction entre l'alumine amorphe et $NaAlO_2$ à 1000 °C [1]. Les résultats obtenus ici sur le calcinat C-0Mo-0Nd sont cohérents avec cette interprétation. Néanmoins les résultats de DRX *ex-situ* sur le calcinat C-2010 mettaient en évidence la cristallisation d'une phase aluminate de sodium supplémentaire à 900 °C : $NaAl_6O_{9,5}$. Comme pour $NaAl_{11}O_{17}$, l'absence de pertes de masse en ATG associée aux données de DRX *ex-situ* indique que le $NaAlO_2$ réagit avec l'alumine amorphe résiduelle pour former cette phase. L'absence de $NaAl_6O_{9,5}$ dans notre étude pose d'ailleurs question. A ce propos, nous remarquons que les résultats de DRX *in-situ* (cf. Figure 59) confirment que la phase $NaAl_6O_{9,5}$ ne s'est jamais formée lors de l'élévation en température et donc que son absence en DRX *ex-situ* (cf. Figure 54) n'est pas la conséquence d'une dégradation post-traitement thermique au contact avec de l'air. D'un point de vue thermodynamique, les données dans le système binaire Na_2O-Al_2O_3 (T>900 °C) étudié par différents auteurs [20-22] indiquent que la composition globale de notre étude devrait être constituée d'un mélange de phases cristallines de type $NaAlO_2$ et $NaAl_6O_{9,5}$ dans un intervalle de température entre 466 °C et 1400 °C (cf. Figure 61). La présence de $NaAl_6O_{9,5}$ (également nommée β''-Al_2O_3) est donc attendue. Cependant, la phase $NaAl_{11}O_{17}$ est aussi présente sur le diagramme de phase, même si celle-ci est normalement formée pour des compositions plus riches en Al_2O_3 [23, 24] (91 %mol. Al_2O_3 [25]) (cf. Figure 62). La présence de $NaAl_{11}O_{17}$ dans nos expériences peut s'expliquer par un déficit de Na_2O disponible lié à une cinétique lente de dénitration de $NaNO_3$, cette dernière influencée par la quantité et la forme d'alumine. Alternativement, il est possible que la phase $NaAl_6O_{9,5}$ présente des difficultés cinétiques pour se former par réaction à l'état solide entre $NaAlO_2$ et l'alumine amorphe. Par exemple, contrairement au calcinat C-2010, il est possible que la forme des grains de $NaAlO_2$ issu de la déshydratation de $Na[Al(OH)_4]$ dans l'amorphe et/ou leur distribution spatiale, empêche la formation de $NaAl_6O_{9,5}$ par réaction avec l'alumine amorphe. Une autre interprétation pourrait venir, à l'inverse, de la forme d'alumine amorphe obtenue à partir du précurseur $Al(OH)_3$.

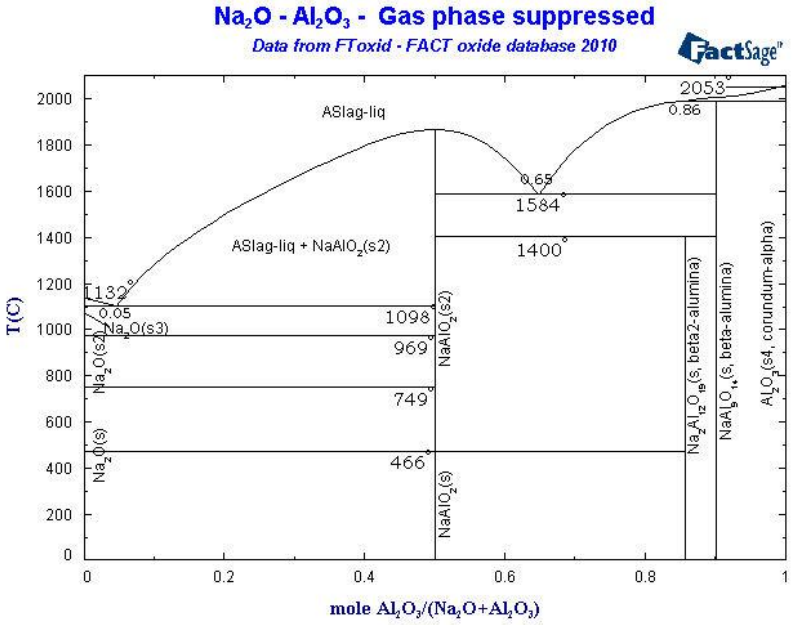
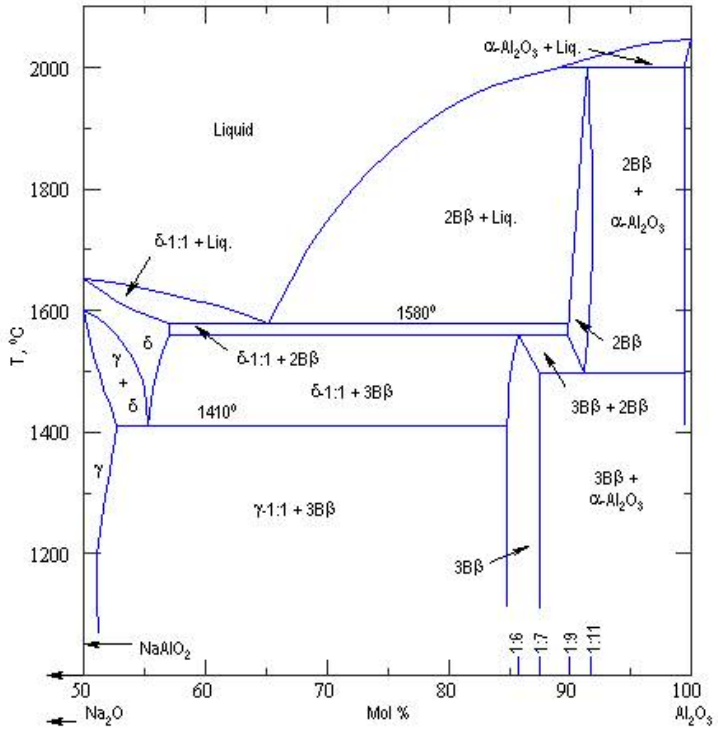


Figure 61 : Diagramme de phases du système Na_2O-Al_2O_3 [26].



(1 : 6= $NaAl_6O_{9,5}$; 1 :7= $NaAl_7O_{11}$; 1 : 9= $NaAl_9O_{14}$; 1 :11= $NaAl_{11}O_{17}$)

Figure 62 : Diagramme de phases du système Na_2O-Al_2O_3 [20].

Partie 2 : Etude de calcinats enrichis en MoO_3

Dans cette partie, nous cherchons à décrire l'influence de l'oxyde de molybdène MoO_3 sur la nature des phases contenues dans le calcinat en sortie de calcinateur et son évolution thermique. Une étude a été menée sur les calcinats C-10Mo et C-20Mo contenant de l'oxyde de molybdène en teneur variable (respectivement 10 et 20 % massiques).

Comme pour le calcinat précédent sans molybdène, ces compositions, synthétisées et étudiées par Monteiro [19], sont reprises ici et analysées en 2013. De nouveaux traitements thermiques à 1000 °C ont été réalisés dans le cadre de notre étude pour former les calcinats C-10MoTT et C-20MoTT. Les mêmes techniques de caractérisation *in-situ* et *ex-situ* que celles de la section précédente ont été employées pour décrire ces calcinats.

2. Caractérisations microstructurales et structurales des calcinats enrichis en MoO_3

2.1. Caractérisations microstructurales par DRX ex-situ

Pour déterminer la minéralogie des composés contenus au sein du calcinat en sortie de calcinateur, des mesures par DRX, associées à un affinement de type Rietveld, ont été réalisées. Les résultats obtenus sur les calcinats C-10Mo et C-20Mo sont présentés sur la Figure 63 et dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Phases observées dans les calcinats C-10Mo et C-20Mo et fractions massiques associées déterminées par affinement Rietveld.

Phases	Structure et ref. PDF	C-10Mo	C-20Mo	C-10MoTT	C-20MoTT
$NaNO_3$	rhomboédrique (36-1474)	21,49 ± 0,28	8,98 ± 0,15	-	-
Na_2MoO_4	cubique (12-0773)	-	2,63 ± 0,05	7,17 ± 0,11	26,41 ± 0,41
Na_2MoO_4, $2H_2O$	orthorhombique (34-0076)	-	21,21 ± 0,10	9,07 ± 0,17	-
$NaAl_6O_{9,5}$	orthorhombique (47-0320)	-	35,26 ± 0,26	18,59 ± 0,43	41,16 ± 0,88
$NaAlO_2$	orthorhombique (83-0316)	-	-	-	20,79 ± 1,22
	quadratique (19-1179)	-	-	6,75 ± 0,46	-
$NaAl_{11}O_{17}$	hexagonal (72-0257)	-	-	16,71 ± 0,31	-
$Al(OH)_3$ bayerite	monoclinique (77-0250)	-	-	23,11 ± 0,26	-
Amorphe		78,51 ± 2,80	31,92 ± 1,40	18,60 ± 2,20	11,64 ± 2,80

Dans le calcinat C-10Mo, seule la phase $NaNO_3$ est détectée, alors que le calcinat C-20Mo contient les phases cristallines $NaNO_3$, $NaAl_6O_{9,5}$ ainsi que Na_2MoO_4 (cubique (α) ou hydraté). La quantification Rietveld témoigne de la présence d'une partie amorphe non identifiée par DRX dans ces deux

calcinats, en particulier dans C-10Mo. La fraction de $NaNO_3$ est largement inférieure dans C-20Mo (9 % mass.) par rapport à C-10Mo (22 % mass.).

Lorsque les calcinats ont été traités thermiquement une heure à 1000 °C (en 2013), les résultats de DRX (cf. Figure 63 (b) et Tableau 22) mettent en évidence la présence de Na_2MoO_4 quelle que soit la quantité d'oxyde de molybdène dans le calcinat et ce dans des proportions supérieures à celles en sortie de calcinateur. Comme il a déjà été observé dans le cas du calcinat C-0Mo-0Nd de référence, les phases d'amorphe et de nitrate de sodium, initialement détectées en grande quantité dans les calcinats non traités thermiquement, diminuent fortement (voire se décomposent complètement dans le cas du $NaNO_3$) au profit des phases aluminates de sodium ($NaAl_6O_{9,5}$, $NaAl_{11}O_{17}$, $NaAlO_2$). Un point intriguant à relever est la présence de $Al(OH)_3$ sous forme bayerite et d'une forme hydratée de Na_2MoO_4 dans le calcinat C-10MoTT. Ces phases ne sont pas présentes dans le calcinat C-20MoTT et il est probable qu'elles se soient formées pendant la période entre le traitement thermique et l'analyse par DRX. En effet, le temps écoulé entre la synthèse de l'échantillon C-10MoTT et son analyse par DRX était d'un an et demi (et de deux mois pour C-20MoTT).

En plus de ces phases hydratées, il est à noter également la présence de $NaAl_{11}O_{17}$ dans C-10MoTT non identifié dans C-20MoTT, ce dernier étant très riche en $NaAl_6O_{9,5}$ et en $NaAlO_2$ (cf. Tableau 22).

(a) **(b)**

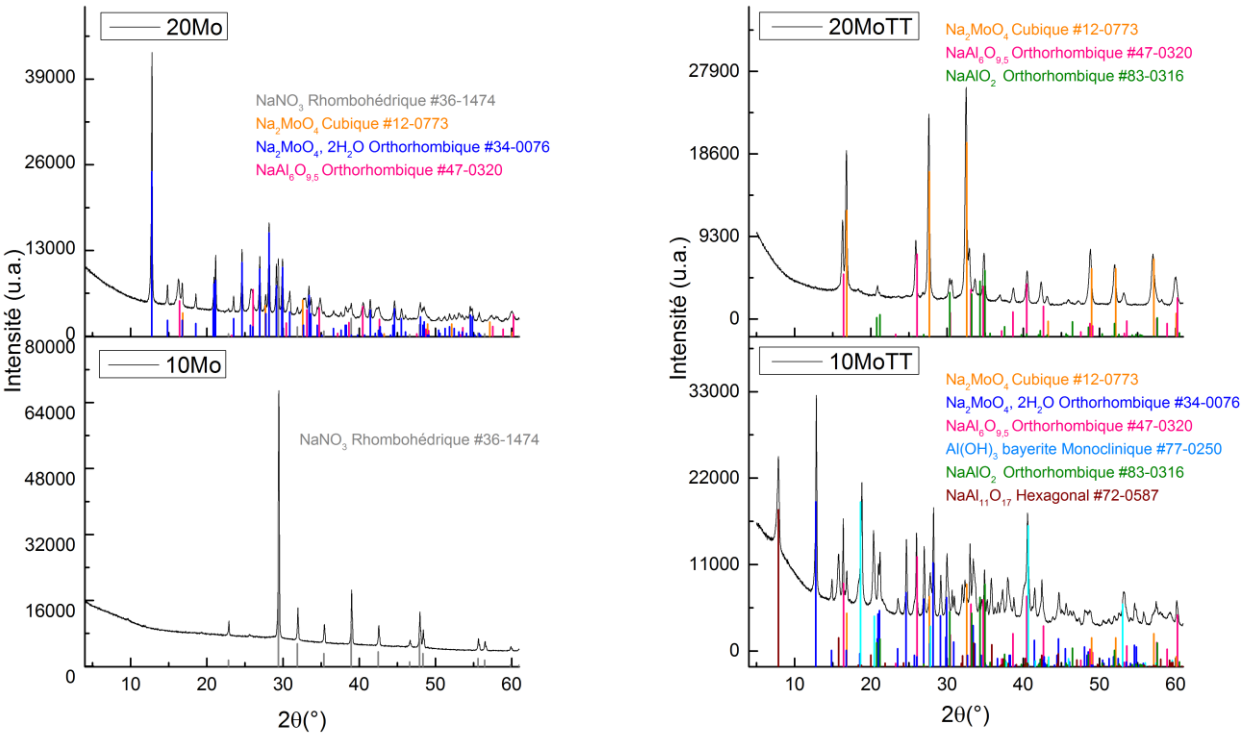


Figure 63 : Diffractogrammes de Rayons X des calcinats C-10Mo et C-20Mo (a) avant traitement thermique et (b) après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

2.2. Caractérisations structurales par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al

Des analyses par spectroscopie RMN MAS des noyaux ^{23}Na et ^{27}Al ont été réalisées sur les calcinats C-10Mo et C-20Mo (Figure 64 et Figure 65). Les résultats concernant le calcinat C-20Mo confirment la présence de $NaNO_3$, Na_2MoO_4 (anhydre et hydratée), $NaAl_6O_{9,5}$ et Al_2O_3 amorphe. Les résultats pour le calcinat C-10Mo sont également cohérents avec ceux de DRX vis-à-vis de la présence de $NaNO_3$. Remarquons que contrairement au calcinat sans Mo étudié dans la première partie de ce chapitre, le calcinat C-10Mo présente un pic associé à de l'aluminium en coordinence 5 (entre 25 et 45 ppm) en plus des pics de l'aluminium en coordinence 4 (entre 55 et 90 ppm) et 6 (entre -20 et 20 ppm) associés à l'alumine amorphe. Les résultats confirment également l'absence de Na_2MoO_4 dans le calcinat C-10Mo à l'état initial pour une teneur de 10 % massiques en oxyde de molybdène.

Lorsque les calcinats ont été traités thermiquement une heure à 1000 °C (cf. Figure 64 et Figure 65), les résultats de RMN MAS ^{23}Na montrent que le Na_2MoO_4 est toujours présent dans le calcinat C-

20MoTT et qu'il s'est effectivement formé dans la calcinat C-10MoTT. L'absence de nitrate de sodium est mise en évidence. Les résultats de RMN MAS ^{27}Al soulignent la présence d'alumine amorphe dans les deux calcinats. Comme en DRX, la présence de $Al(OH)_3$ est également observée dans le calcinat C-10MoTT. De plus, l'ensemble des résultats indique que des phases aluminates de sodium se sont formées dans les calcinats à savoir $NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$ avec en plus du $NaAl_{11}O_{17}$ dans le C-10MoTT (en limite de détection pour la RMN ^{23}Na).

Le Tableau 23 récapitule les phases détectées par RMN ^{23}Na et ^{27}Al dans les calcinats C-10Mo et C-20Mo avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

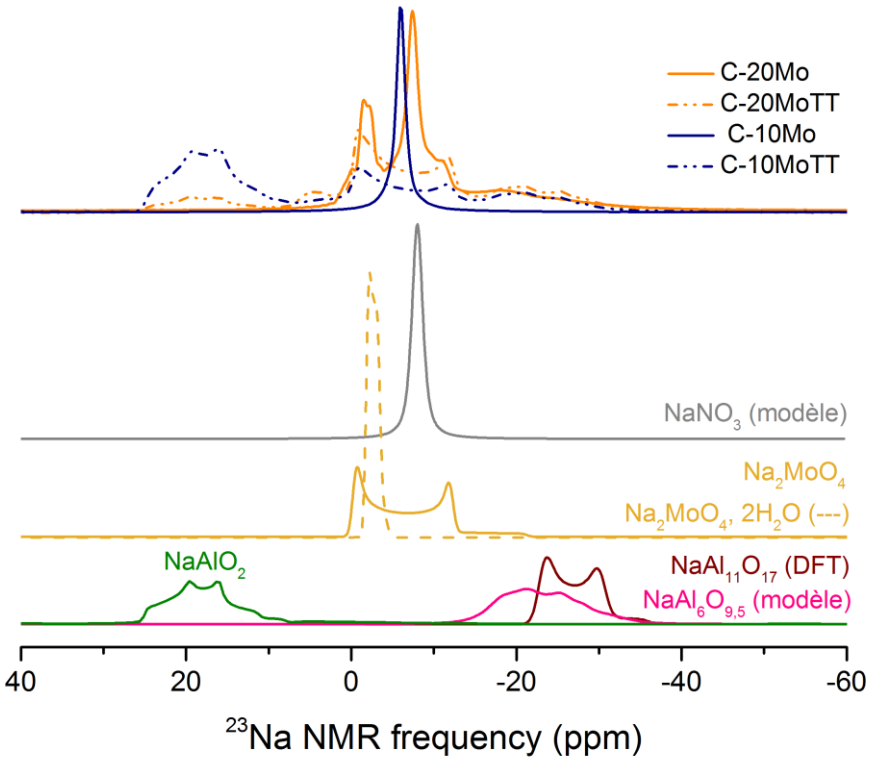


Figure 64 : Spectres acquis par RMN MAS ^{23}Na des calcinats C-10Mo et C-20Mo avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

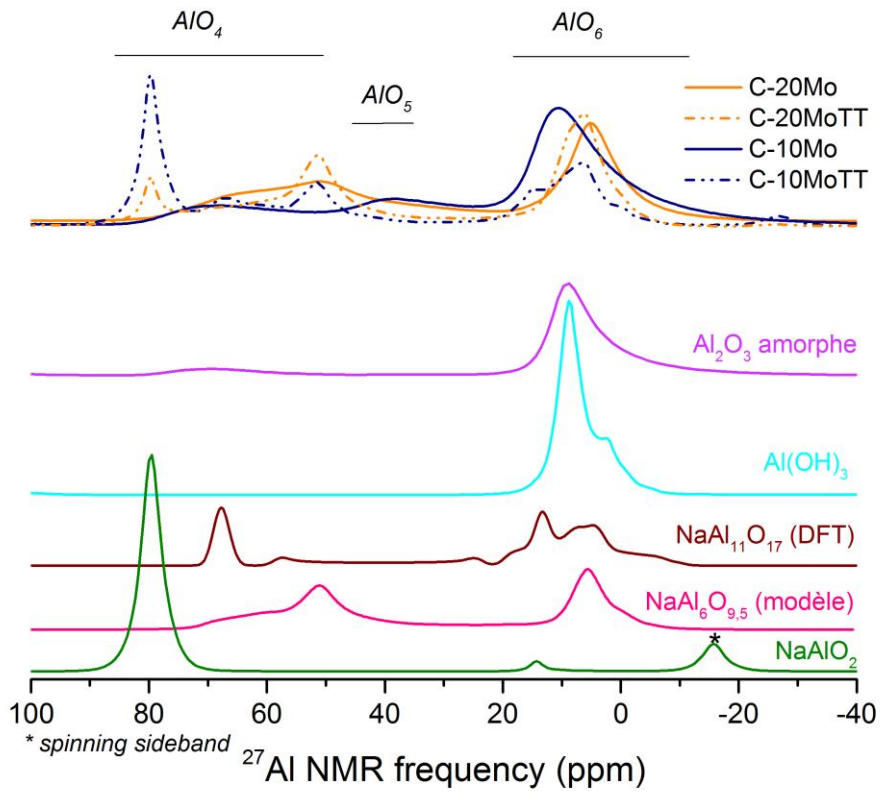


Figure 65 : Spectres acquis par RMN MAS ^{27}Al des calcinats C-10Mo et C-20Mo avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

Tableau 23 : Récapitulatif des phases détectées par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al dans les calcinats C-10Mo et C-20Mo avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

	C-10Mo	**C-10MoTT**	**C-20Mo**	**C-20MoTT**
RMN ^{23}Na	$NaNO_3$	Na_2MoO_4 $NaAlO_2$ $NaAl_6O_{9,5}$ $NaAl_{11}O_{17}$ (limite)	$NaNO_3$ Na_2MoO_4 Na_2MoO_4, $2H_2O$ $NaAl_6O_{9,5}$	Na_2MoO_4 $NaAl_6O_{9,5}$ $NaAlO_2$
RMN ^{27}Al	Al_2O_3 amorphe Phase avec AlO_5	$NaAlO_2$ $NaAl_6O_{9,5}$ $NaAl_{11}O_{17}$ $Al(OH)_3$ Al_2O_3 amorphe	$NaAl_6O_{9,5}$ Al_2O_3 amorphe	$NaAl_6O_{9,5}$ $NaAlO_2$ Al_2O_3 amorphe

2.3. Analyse DRX in-situ des calcinats C-10Mo et C-20Mo

2.3.1. Cas du calcinat C-10Mo

Une expérience de DRX *in-situ* a été réalisée sur le calcinat C-10Mo couvrant une gamme de température entre 30 °C et 1100 °C. Des diffractogrammes sont acquis lors de paliers isothermes d'une heure pour chaque température avec une rampe de 30 °C/min entre chaque température (cf. Figure 66). Un résumé des affinements des diffractogrammes (Figure 67) montre que le $NaNO_3$ détecté à température ambiante sous forme solide devient liquide au-dessus de 300 °C. Puis, de façon qualitative, les résultats montrent la présence de $Na_2Al_2O_4$ entre 700 et 900 °C et la formation de $NaAl_6O_{9,5}$ à 900 °C. Notons que la structure de $Na_2Al_2O_4$ n'étant pas résolue [27], il est impossible d'affiner les résultats entre 700 °C et 900 °C. Enfin, à 1000 °C, la cristallisation de $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$ est observée. Les phases observées à 1000 °C sont conformes à celles mises en évidence précédemment par DRX *ex-situ* mais dans des proportions différentes en raison du caractère hydraté de l'échantillon C-10MoTT au moment de l'analyse *ex-situ* comme évoqué précédemment au paragraphe 2.1.(cf. Tableau 22).

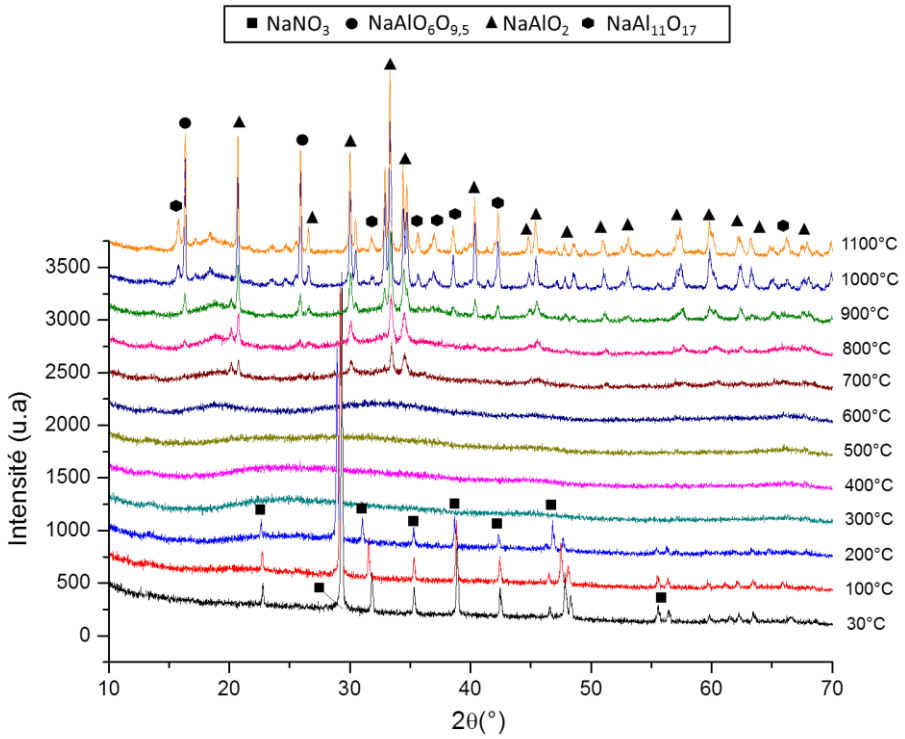


Figure 66 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du calcinat C-10Mo.

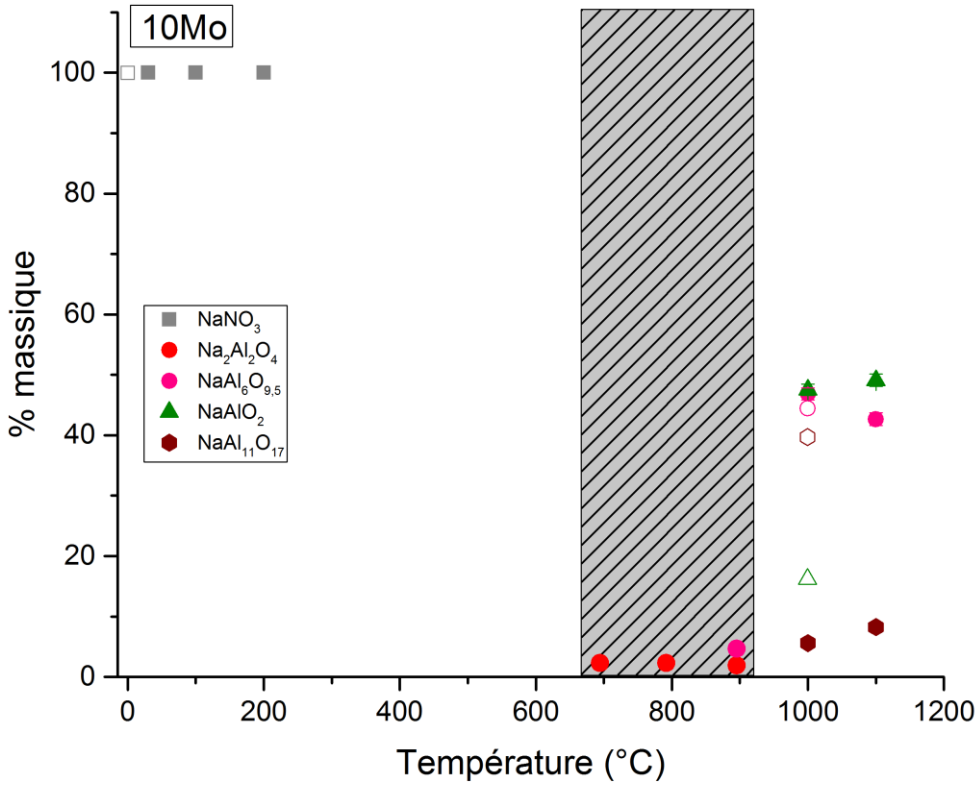


Figure 67 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-10Mo (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe). Les symboles évidés correspondent aux quantifications renormalisées sans amorphe, $Al(OH)_3$, Na_2MoO_4 anhydre et hydraté, obtenues par DRX ex-situ à la température ambiante et à 1000 °C.

2.3.2. Cas du calcinat C-20Mo

A température ambiante le calcinat C-20Mo est constitué de $NaNO_3$, $NaAl_6O_{9,5}$, Na_2MoO_4 cubique (α) et Na_2MoO_4, $2H_2O$. L'expérience de DRX *in-situ* (cf. Figure 68) montre que ce calcinat initie ses transformations à partir de 100 °C où le Na_2MoO_4, $2H_2O$ se déshydrate en Na_2MoO_4 de structure cubique (α). A 300°C le pic du $NaNO_3$ cristallin disparaît, conformément à la température de fusion connue à 307 °C [2]. A plus haute température, les différentes transformations allotropiques de Na_2MoO_4 (α, β, γ, δ) sont observées entre 400 °C et 650 °C (cf. Figure 69) avant la disparition du pic de diffraction associé au Na_2MoO_4 au-dessus de 650 °C indiquant la fusion de ce dernier. A partir de 600 °C, la formation de $NaAlO_2$ est observée ainsi que l'augmentation progressive de l'intensité des pics du composé $NaAl_6O_{9,5}$ initialement présent dans le calcinat après calcination.

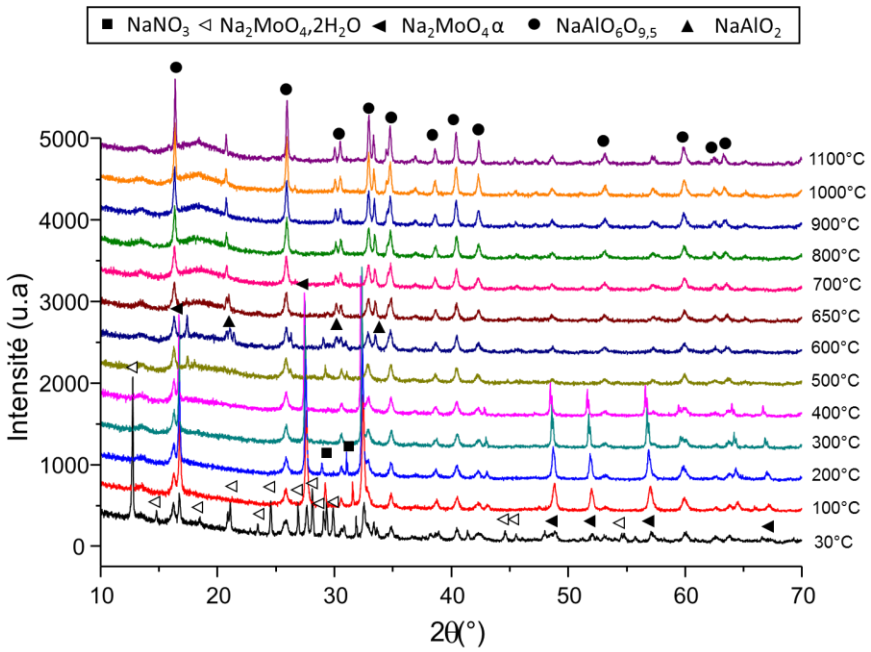


Figure 68 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du calcinat C-20Mo.

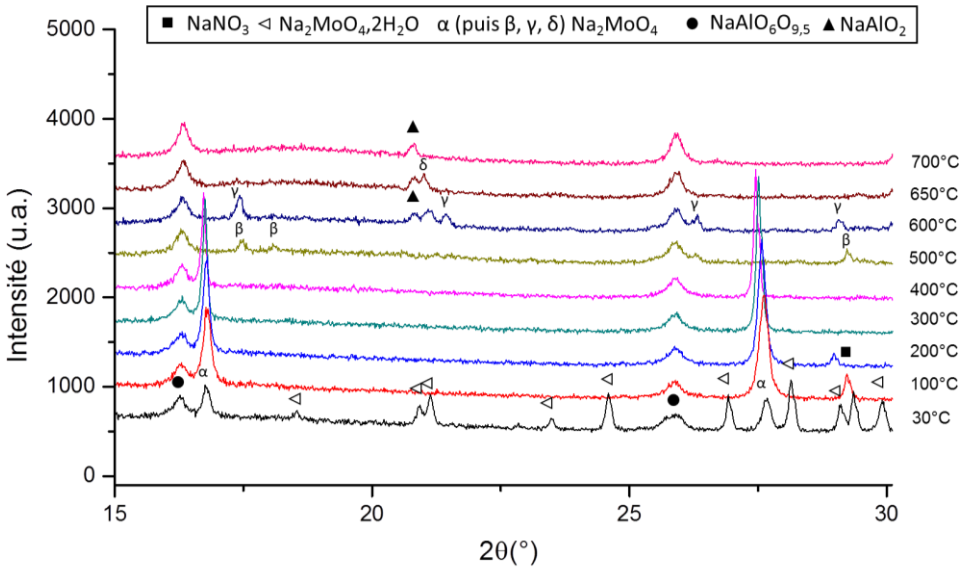


Figure 69 : Grandissement de la Figure 68 entre 2θ=15°et 30°.

Les résultats issus des affinements Rietveld réalisés sur l'ensemble des diffractogrammes de Rayons X de la Figure 68 permettent de quantifier les fractions cristallines en fonction de la température (cf. Figure 70). Il est à noter l'absence de quantification entre 400 °C et 600 °C due à un manque de

données sur la structure de Na_2MoO_4 orthorhombique (β). Il est important de remarquer que, comme pour le calcinat sans Mo étudié précédemment, ces résultats de DRX *in-situ* sont en accord avec ceux de DRX *ex-situ* à température ambiante avant traitement thermique ce qui souligne l'homogénéité du calcinat. Les résultats sont également compatibles à ceux obtenus après un traitement thermique d'une heure à 1000 °C en four annexe (rampe de 10 °C/min) si l'on tient compte du fait que l'expérience de DRX *in-situ* ne permette pas de quantifier le Na_2MoO_4 à 1000 °C puisque celui-ci est liquide. Ce dernier point montre à nouveau une cohérence des résultats qui confirme que la nature et la proportion des composés formés sont faiblement dépendantes du chemin thermique utilisé. En résumé, les données de DRX *in-situ et ex-situ* (cf. Tableau 22), montrent que la quantité de Na_2MoO_4 présente initialement dans le calcinat n'est pas modifiée après traitement thermique, contrairement au nitrate de sodium et à l'alumine qui sont impliqués dans les réactions chimiques entraînant la transformation du calcinat.

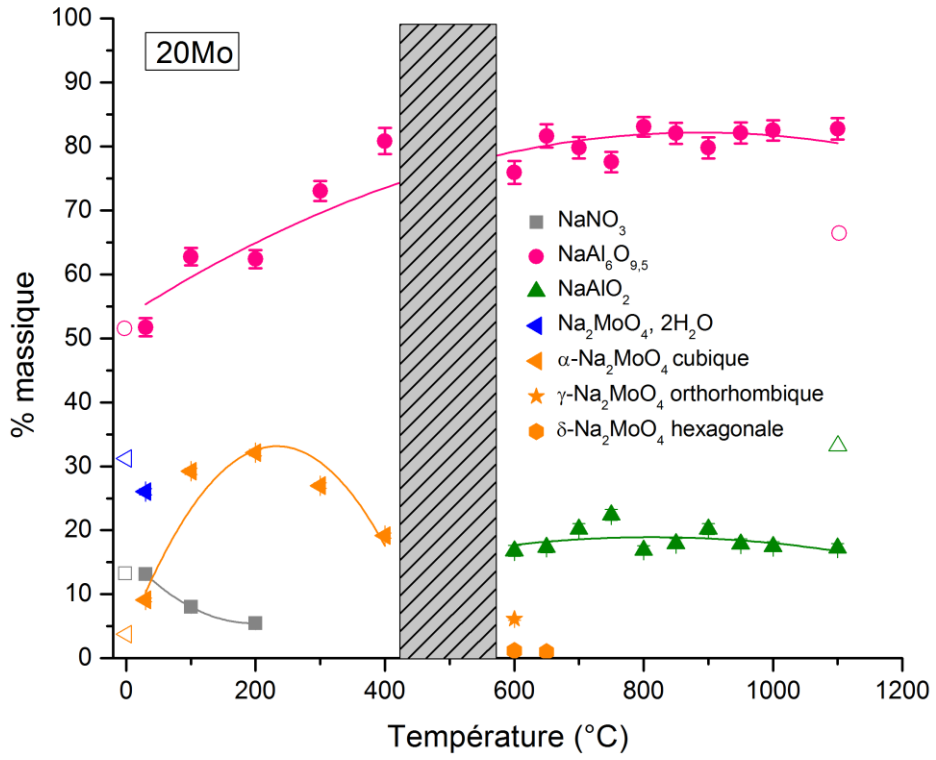


Figure 70 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-20Mo (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe). Les symboles évidés correspondent aux quantifications Rietveld renormalisées sans amorphe, Na_2MoO_4 anhydre et hydraté, obtenues par DRX ex-situ à la température ambiante et à 1000 °C.

2.4. Analyses thermique et massique (ATD/ATG) des calcinats C-10Mo et C-20Mo

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) de la température ambiante jusqu'à 1300 °C met en évidence plusieurs phénomènes illustrés dans la Figure 71 et résumés avec leurs interprétations dans le Tableau 24.

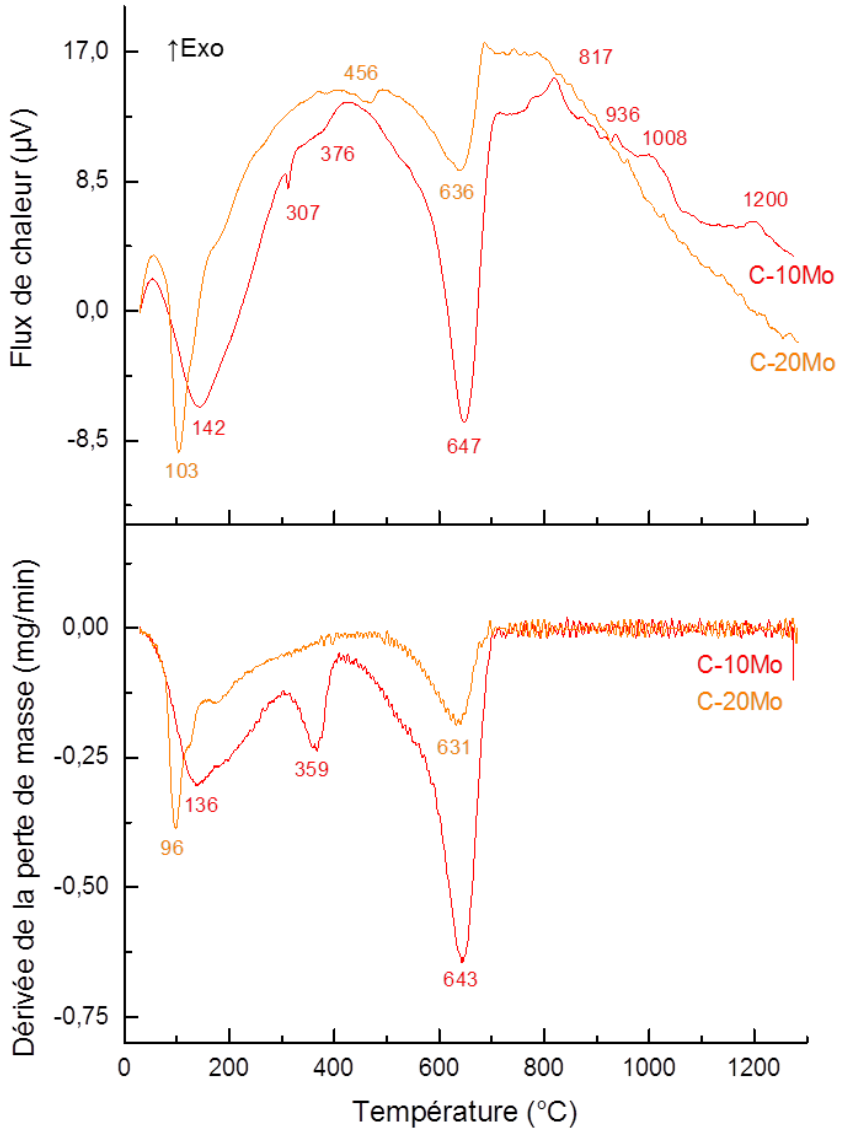


Figure 71 : Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des calcinats C-10Mo et C-20Mo.

- ✓ Autour de 100° C, un premier pic endothermique est associé à une perte de masse. Il peut être interprété comme la perte en eau des calcinats, même s'il est à noter que dans le cas du calcinat C-10Mo, cette perte de masse est maximale à 136 °C.
- ✓ A 307 °C, un pic endothermique est observé uniquement dans le cas du calcinat C-10Mo, sans perte de masse associée. Comme dans le cas du calcinat sans Mo étudié précédemment, ce pic est interprété comme le résultat de la fusion du $NaNO_3$ présent dans le calcinat après calcination. Ce phénomène n'est pas détecté dans le cas du calcinat C-20Mo du fait de la faible quantité initiale en $NaNO_3$ (cf. Tableau 22).
- ✓ A 359 °C, une perte de masse est mise en évidence dans le calcinat C-10Mo, sans analogue dans le système sans Mo et sans être présente dans le calcinat C-20Mo. Elle est attribuée à la décomposition de l'acide phosphomolybdique comme il sera discuté plus loin.
- ✓ Un pic endothermique avec un maximum à 456 °C sans perte de masse est identifié pour le calcinat C-20Mo. Ce pic n'est pas présent dans le système sans Mo ni dans le calcinat C-10Mo. A la lumière des résultats de DRX *in-situ*, il est possible d'attribuer ce pic à une transformation allotropique de Na_2MoO_4, comme discuté plus loin.
- ✓ Aux températures plus élevées (entre 480 °C et 680 °C), le principal pic endothermique observé est associé à une perte de masse importante, comme constaté précédemment dans la composition sans Mo. Par analogie, nous attribuons ce pic à la dénitration.
- ✓ Aux températures supérieures à 700 °C, aucune perte de masse n'est observée. Pour les flux de chaleur, aucun pic n'est visible pour le calcinat C-20Mo dans cette gamme de température, alors que pour le calcinat C-10Mo des pics exothermiques sont présents à 817 °C, 936 °C, 1008 °C et 1200 °C.

Comme indiqué dans le Tableau 25, la valeur de perte de masse totale mesurée par ATG est plus grande pour C-10Mo (~34 % mass.) que pour C-20Mo (~16 % mass). La Figure 71 démontre que la perte de masse supplémentaire pour C-10Mo est surtout le fait d'une quantité plus importante en $NaNO_3$ en sortie de calcinateur (~21 % mass. contre 9 %) et dans une moindre mesure au processus qui a lieu vers 359 °C.

Tableau 24 : Phénomènes endothermiques observés par ATD/ATG lors d'une élévation de température des calcinats C-10Mo et C-20Mo.

Température °C caractéristique ATD (flux thermique)	Température °C caractéristique ATG (perte de masse)	Processus	Référence
	Cas de C-10Mo		
142	136	Déshydratation H_2O	
307	Aucune perte de masse associée	Fusion $NaNO_3$	[4], [1]
376	359	Décomposition de $H_3PMo_{12}O_{40}$	[28]
647	643	Dénitration $NaNO_3$	[1]
	Cas de C-20Mo		
103	96	Déshydratation H_2O	
456	Aucune perte de masse associée	Transformation allotropique de α-Na_2MoO_4 (cubique) en β-Na_2MoO_4 (orthorhombique)	[29]
636	631	Dénitration $NaNO_3$	[1]

Tableau 25 : Pertes de masse observées en ATG pour les calcinats C-10Mo et C-20Mo.

Calcinat	Température	Phénomène	Perte de masse ATG (%)
C-10Mo	25-300 °C	Déshydratation	11,70
	300-420 °C	Décomposition $H_3PMo_{12}O_{40}$	3,98
	420-700 °C	Dénitration $NaNO_3$	18,15
	700-1000 °C	Cristallisation	0,52
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**34,35**
C-20Mo	25-480 °C	Déshydratation	10,89
	480-700 °C	Dénitration $NaNO_3$	5,48
	700-1000 °C	Cristallisation	0,15
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**16,52**

2.5. Analyses chimiques et bilans massiques

2.5.1. ICP-AES

2.5.1.1. **Cas du calcinat C-20Mo**

Une analyse chimique par ICP AES a été effectuée sur le calcinat C-20Mo (synthétisé en 2010 par Monteiro [19] et analysé ici en 2013) pour vérifier sa composition (cf. Tableau 26). Comme pour

le calcinat sans molybdène étudié dans la première partie, les résultats montrent que la composition mesurée est proche de la composition nominale vis-à-vis des rapports massiques entre composés.

2.5.1.2. Cas du calcinat C-10Mo

Aucune analyse chimique n'a été réalisée sur le calcinat C-10Mo. A la lumière du résultat obtenu sur le calcinat C-20Mo, nous considérons que les concentrations en Na_2O, Al_2O_3 et MoO_3 sont nominales. En revanche, le cas de P_2O_5 est plus complexe car cet élément, ajouté sous forme d'acide phosphomolybdique, est volatile dans le calcinateur lors de sa décomposition (selon la réaction $H_3PMo_{12}O_{40}=12MoO_3+(1/2)P_2O_5+(3/2)H_2O$). Cependant, sa teneur est comprise entre une valeur maximale (P_2O_{5max}) ne considérant aucune volatilisation dans le calcinateur et une valeur basse ($P_2O_{5\,min}$) estimée comme la moitié de celle mesurée dans le calcinat C-20Mo (cf. Tableau 26). Ces deux cas extrêmes seront considérés pour les exercices de bilan de masse décrits plus loin.

2.5.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3, H_2O et P_2O_5

2.5.2.1. Cas du calcinat C-20Mo

Premièrement, nous remarquons que la perte au feu pour cet échantillon (17,14 % mass.) est très proche de la perte de masse totale déterminée par ATG (16,52 % mass.). De plus, une analyse par chromatographie ionique permet de mesurer le pourcentage massique de NO_3 ionique du calcinat C-20Mo (cf. Tableau 26). A partir de cette mesure (5,90 % mass. NO_3), une perte de masse théorique peut être calculée (5,13 % mass. en $NO_{2,5}$), très proche de la perte de masse observée par ATG dans la gamme de température de 480 °C à 700 °C, où la dénitration est attendue (5,48 % mass.). Ces comparaisons apportent une preuve importante de la cohérence de nos résultats.

Au vu de l'ensemble des résultats, la présence d'eau est également considérée par hydratation de Na_2MoO_4 comme en témoigne les résultats de DRX et d'ATG (perte de masse observée à 100 °C). Ainsi, la quantité d'eau dans le calcinat C-20Mo de départ (11,04 % mass.) est la différence entre la perte de masse totale (16,52 % mass.) et la perte de masse associée à la dénitration (5,48 % mass.).

2.5.2.2. Cas du calcinat C-10Mo

Aucune mesure du taux de nitrates par chromatographie ionique n'a été réalisée pour le calcinat C-10Mo. Or, comme nous l'avons vu dans le cas du calcinat sans molybdène étudié précédemment, c'est cette valeur qui permet par la suite de calculer les compositions de la phase amorphe des calcinats. Néanmoins, il a été montré pour les calcinats C-0Mo-0Nd et C-20Mo que la valeur déterminée par chromatographie ionique est très similaire à la perte de masse déterminée par

ATG entre 480 °C et 700 °C correspondant à la dénitration, qui dans le cas du calcinat C-10Mo est de 18,15 % massiques.

Au vu de l'ensemble des résultats, la présence d'eau (et potentiellement d'oxyde de phosphore comme discuté ci-dessous) est considérée d'après les résultats ATG. La quantité d'eau (et d'oxyde de phosphore) dans le calcinat C-10Mo de départ (16,20 % mass.) est définie comme la différence entre la perte de masse totale (34,35 % mass.) et la perte de masse associée à la dénitration (% 18,15 mass.).

Tableau 26 : Compositions (% massiques) des calcinats C-10Mo et C-20Mo mesurées par analyses ICP, chromatographie ionique et expérience de perte au feu. L'incertitude sur les résultats d'ICP est inférieure à 10 % et celle sur les résultats de chromatographie ionique est inférieure à 15 %.

Résultats d'expériences	**%Al_2O_3**	**%Na_2O**	**%MoO_3**	**%P_2O_5**	**%NO_3 (%$NO_{2,5}$)**	**Total Volatiles**
		C-10Mo				
Composition (nominale)	70,00	20,00	10,00			
Composition (ICP)*	[68,87-69,74]	[19,68-19,92]	[9,84-9,96]	[1,61-0,38]		
Taux de nitrates (chromatographie ionique)					Non mesuré	
Perte au feu à 1000 °C (four annexe)						Non mesurée
		C-20Mo				
Composition (nominale)	64,00	16,00	20,00			
Composition (ICP)	66,19	14,56	18,49	0,76		
Taux de nitrates (chromatographie ionique)					5,90 (5,13)	
Perte au feu à 1000 °C (four annexe)						%H_2O+$NO_{2,5}$ =17,14

* extrapolée à partir des résultats obtenus sur le calcinat C-20Mo et calculée sur la base [P_2O_5 max-P_2O_5 min]

2.5.2.3. **Composition des phases amorphes**

Comme pour le calcinat sans molybdène étudié précédemment, il est possible de déterminer la composition des phases amorphes (cf. Tableau 27) à partir de l'ensemble des résultats de caractérisation obtenus par ICP, chromatographie ionique, DRX et RMN. Les Annexe 2B et Annexe 2C récapitulent les données expérimentales ainsi que les résultats des calculs réalisés par bilan massique. La masse totale de $NO_{2,5}$ et H_2O dans la phase amorphe est obtenue par différence entre la perte de masse totale mesurée par analyse thermogravimétrique et les pertes de masse calculées à partir des analyses Rietveld en considérant $NO_{2,5}$ associé à $NaNO_3$ cristallin et H_2O associé à Na_2MoO_4 cristallin. Connaissant le taux de nitrates global contenu dans le calcinat déterminé par chromatographie ionique, il est possible de calculer précisément les quantités respectives de $NO_{2,5}$ et H_2O dans la phase amorphe. Pour le calcinat C-20Mo, des teneurs négatives en Na_2O et en $NO_{2,5}$ sont calculées dans la phase amorphe, témoignant que la limite des incertitudes des différents moyens de caractérisation mis en œuvre est atteinte. Toutefois, l'exercice permet d'affirmer que contrairement au calcinat sans molybdène, le calcinat C-20Mo ne contient ni $NaNO_3$ amorphe ni Na_2O en excès qui

conduirait à la formation de $Na[Al(OH)_4]$. En revanche, le rapport molaire Al/H (égal à 1/2), suppose la présence d'alumine amorphe hydratée $Al_2O_3.2H_2O$. Dans l'hypothèse où les 32,92 % massiques d'amorphe contenus dans le calcinat seraient uniquement du Al_2O_3, $2H_2O$, alors la quantité d'eau associée serait de 8,33 % ce qui concorde parfaitement avec la quantité d'eau calculée dans la phase amorphe (8,23 %). Pour le calcinat C-10Mo, comme précédemment pour le calcinat C-0Mo-0Nd, l'hypothèse peut être faite que tout l'azote est associé au composé $NaNO_3$ amorphe. Cependant, la quantité de Na est légèrement supérieure à celle de N. Supposant l'existence du composé NaOH amorphe en faible quantité pour rendre compte du sodium en excès par rapport au $NaNO_3$ et en affectant les molécules d'eau restantes à l'aluminium, il peut être démontré que le composé restant correspond à du Al_2O_3, $2H_2O$ comme pour C-20Mo. NaOH étant présent en trop faible quantité, il ne peut pas conduire à la formation de $Na[Al(OH)_4]$. Les résultats dénotent également la présence d'acide phosphomolybdique non-réagi dans le calcinat C-10Mo, de façon contrastée avec le calcinat C-20Mo dont la teneur indiquée en P_2O_5 est due à la compensation des teneurs négatives en Na_2O et en $NO_{2,5}$ et n'est donc pas significative.

La faible quantité de phase amorphe contenue dans le calcinat C-20MoTT (11,64 % mass.) rend les calculs de composition plus incertains. En détail, le bilan massique global indique un déficit de Na_2O, mais il semble que la phase amorphe soit dominée par du Al_2O_3. Pour le calcinat C-10MoTT, l'état très avancé d'hydratation indique des changements importants par rapport à l'état à haute température indiqué par la DRX *in-situ*. Toutefois, la phase amorphe semble contenir des quantités importantes d'aluminium et de sodium.

Tableau 27 : Composition de la partie amorphe des calcinats C-10Mo et C-20Mo avant et après traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

		C-10Mo*	C-10MoTT*	C-20Mo	C-20MoTT
% massique	**Al_2O_3**	58,44	61,02	72,81	146,05
	Na_2O	6,63	47,10	-1,86	-46,33
	MoO_3	8,35	-8,12	3,07	0,28
	P_2O_5	0,85	-	1,99	-
	$NO_{2,5}$	5,77	-	-1,79	-
	H_2O	19,96	-	25,77	-
moles	**Al**	1,15	1,20	1,43	2,86
	Na	0,21	1,52	-0,06	-1,50
	Mo	0,06	-0,06	0,02	0,00
	P	0,01	-	0,03	-
	N	0,11	-	-0,03	-
	H	2,22	-	2,86	-
Nature des composés		$NaNO_3$ NaOH $Al(OH)_3$ $H_3PMo_{12}O_{40}$		$Al_2O_3.2H_2O$	Al_2O_3

*calculée sur la base de [P_2O_5 max, P_2O_5 min] puis moyennée

2.6. Discussion

Dans cette partie du chapitre nous tenterons de rationaliser l'ensemble des données obtenues sur les compositions contenant du Mo. Pour se faire nous nous concentrerons sur trois aspects distincts :

1) les réactions ayant lieu dans le calcinateur,

2) les réactions qui ont lieu à plus haute température,

3) les éventuelles dégradations des produits de réaction à l'air ambiant.

2.6.1. Réactions dans le calcinateur (25-450 °C)

En sortie de calcinateur, une observation majeure est que les calcinats contenant de l'oxyde de molybdène sont différents en fonction des concentrations de molybdène introduites. Par exemple, la quantité de nitrates dosée dans le calcinat C-20Mo (5,13 % mass.) est largement en dessous de la valeur théorique attendue (~21 % mass.) si tout le sodium de départ est présent sous forme de $NaNO_3$.

Cette observation indique une dénitration partielle de $NaNO_3$ lors de la calcination. Cependant, contrairement au calcinat C-0Mo-0Nd, le sodium libéré au cours de la calcination de C-20Mo contribue à la formation de phases cristallines ($NaAl_6O_{9,5}$ et Na_2MoO_4) au sein même du calcinateur comme le prouvent les résultats de DRX (cf. Figure 63). La température de dénitration du nitrate de sodium et la température de cristallisation des aluminates et des molybdates semblent alors être abaissées par la présence d'oxyde de molybdène pour former ces phases au sein même du calcinateur. Par contre, ce processus ne semble pas avoir eu lieu pour le calcinat C-10Mo dont la perte de masse associée à la dénitration mesurée est de l'ordre de 18 % (cf. Tableau 25), une quantité compatible avec la valeur théorique attendue (~23 % mass. $NO_{2,5}$) si tout le sodium est lié à du $NaNO_3$. Tout ceci suggère que le nitrate de sodium n'a pas commencé à réagir pour C-10Mo, une observation cohérente aussi avec l'absence de Na_2MoO_4 pour cette composition (cf. Tableau 22).

2.6.1.1. **Réactivité de l'acide phosphomolybdique**

Ces différences posent la question du comportement de l'acide phosphomolybdique dans le calcinateur. A ce propos, la décomposition de ce composé seul a été étudiée par Hodnett et Moffat [28]. Leur travail indique que l'acide phosphomolybdique se déshydrate selon deux gammes de températures. La première entre 150 °C et 200 °C correspond à la perte de l'eau rattachée à la structure par des liaisons hydrogène dite « eau de cristallisation [23]». La seconde, entre 350 °C et 500 °C correspond à la déprotonation de l'acide simultanée à une perte en oxygène du réseau, mais avec conservation de la structure de Keggin[24]. Ces pertes en eau sont représentées par les Équation 40 et Équation 41 :

$$H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O \xrightarrow{150-200\,°C} H_3[PMo_{12}O_{40}] + nH_2O \qquad \textit{Équation 40}$$

[23] En cristallographie, le terme « eau de cristallisation » réfère à l'eau présente dans la structure cristalline d'un complexe métallique, mais qui n'est pas liée directement à l'ion métallique.

[24] Les structures de Keggin sont des architectures chimiques singulières qui possèdent un oxyde métallique et des hétéroatomes comme des atomes de phosphore et dont l'organisation a été identifiée par Keggin en 1934. La structure la plus courante est l'ion phosphomolybdate $PMo_{12}O_{40}^{3-}$. Ce phosphore (V) peut être remplacé par Si(IV), B(III) ou un métal de transition.

$$H_3[PMo_{12}O_{40}] \xrightarrow{350-500\,°C} [PMo_{12}O_{38,5}] + 1{,}5H_2O \qquad \textit{Équation 41}$$

La décomposition de l'acide phosphomolybdique a également été reportée au-dessus de 400 °C par différents auteurs [30-32] selon l'Équation 42. Dans ce cas elle conduit à la formation de MoO_3 de structure orthorhombique et de P_2O_5 qui se volatilise à cette température. En effet la température de sublimation (passage direct de l'état solide à l'état gazeux) de P_2O_5 (de formule brute correcte P_4O_{10}) est rapportée dans la littérature à 360 °C [2].

$$H_3[PMo_{12}O_{40}] \xrightarrow{>400\,°C} \frac{1}{2}\,P_2O_5 + 12\,MoO_3 + \frac{3}{2}H_2O \qquad \textit{Équation 42}$$

Le décalage de la perte de masse vers 100 °C observé pour le calcinat C-10Mo est potentiellement lié à l'Équation 40, alors que la perte de masse observée à 359 °C est peut-être associée à l'Équation 41 et/ou l'Équation 42, la température exacte plaidant en faveur d'une contribution importante de l'Équation 42. Dans tous les cas, l'ensemble des données indique la présence d'une fraction significative d'acide phosphomolybdique non-réagi dans le calcinat C-10Mo, de façon contrastée avec le calcinat C-20Mo. La présence variable d'acide phosphomolybdique n'est pas évidente à expliquer, d'autant plus que la température maximale atteint dans le calcinateur (450 °C) est proche de celle qui permet la décomposition intégrale de l'acide phosphomolybdique. Cependant, il est possible que la distribution spatiale de l'acide phosphomolybdique joue un rôle important. A l'instar des travaux de Grynberg *et al*. [33], nous pouvons émettre l'hypothèse qu'en raison de la dispersion des réactifs au sein du calcinateur, les grains de $NaNO_3$ n'ont pas été en contact avec l'acide phosphomolybdique présent en trop faible quantité. En revanche, dans le calcinat C-20Mo, l'acide phosphomolybdique a pu réagir avec le nitrate de sodium.

2.6.1.2. **Formation de Na_2MoO_4**

La présence de Na_2MoO_4 dans le calcinat C-20Mo indique que la formation de ce composé peut se faire avant la réaction entre $NaNO_3$ et l'alumine amorphe observée autour de 600 °C dans le calcinat C-0Mo-0Nd selon l'Équation 43 :

$$2NaNO_{3\,(l)} + MoO_{3\,(l)} \rightarrow Na_2MoO_4\alpha\,(cubique)_{(s)} + 2NO_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \qquad \textit{Équation 43}$$

Cette idée peut être testée grâce aux calculs thermodynamiques réalisés à l'aide du logiciel HSC (cf. Figure 72). La phase $NaAlO_2$ simule ici la phase $NaAl_6O_{9,5}$ dont on ne dispose d'aucune donnée

thermodynamique. L'exercice indique que l'enthalpie libre de dénitration est plus faible (et donc favorable) en présence de MoO_3 (Équation 43) qu'en présence d'Al_2O_3 (Équation 37) ou que lors de la décomposition du $NaNO_3$ seul (cf. Figure 72). Il est probable que la diffusion soit facilitée entre le nitrate de sodium liquide et l'acide phosphomolybdique qui est une réaction liquide-liquide en comparaison avec la réaction entre le nitrate de sodium et l'alumine amorphe qui est une réaction liquide-solide. Un autre point d'intérêt est qu'un bilan molaire montre que même pour C-20Mo, il reste du nitrate de sodium après réaction avec le MoO_3 ajouté. Ce $NaNO_3$ résiduel est donc disponible pour réagir avec l'alumine amorphe pour former des aluminates de sodium, soit dans le calcinateur, soit à plus haute température. Cependant, ces considérations thermodynamiques n'expliquent pas la présence de $NaAl_6O_{9,5}$ en sortie de calcinateur. De plus, même si ces calculs thermodynamiques permettent de rationaliser la présence de Na_2MoO_4 dans le calcinat C-20Mo, les données obtenues sur le calcinat C-10Mo soulignent aussi l'importance de la répartition spatiale des phases et/ou des limites cinétiques qui éloignent de l'équilibre thermodynamique.

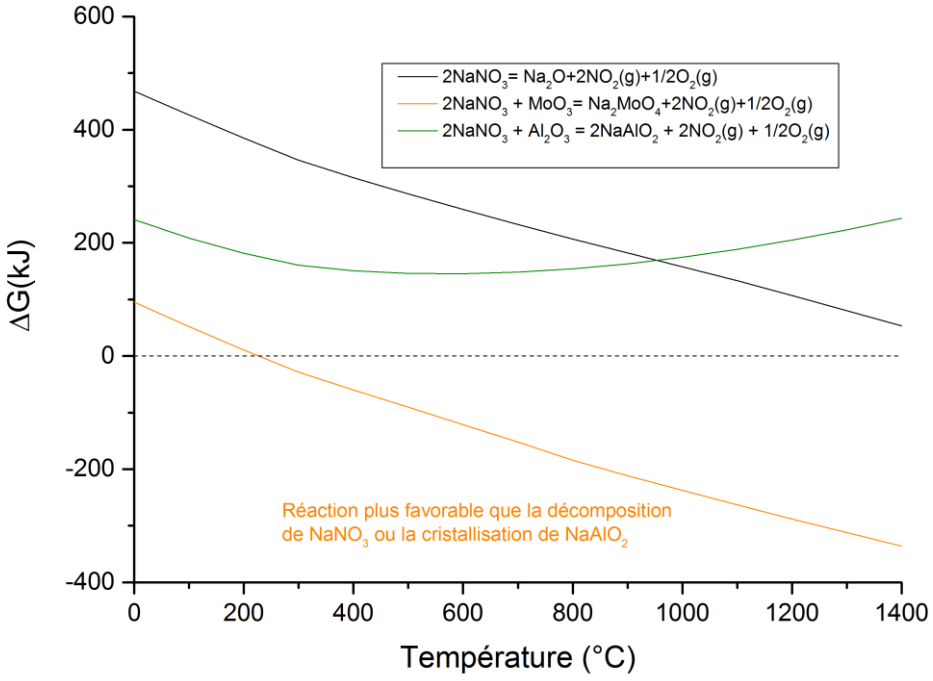


Figure 72 : Evolution de l'enthalpie libre en température pour les réactions entre $NaNO_3$ et MoO_3 ou Al_2O_3 (Calcul HSC v.4 à partir des données de [34, 35]). La courbe verbe est aberrante.

2.6.2. Transformations en température (25-1200 °C)

La combinaison des données de DRX *in-situ* et ATD/ATG permet de suivre les changements minéralogiques à des températures dépassant celles du calcinateur. De façon générale, l'élévation en température mène à la perte totale de $NaNO_3$ et à une diminution significative de la fraction d'amorphe. De plus, il est à remarquer que l'ajout de Mo diminue la fraction d'amorphe toute chose égale par ailleurs. Par exemple, le calcinat C-20Mo traité thermiquement à 1000 °C contient seulement 11,64 % massiques de phase amorphe contre 42,40 % massiques pour le calcinat C-0Mo-0Nd. La consommation de $NaNO_3$ et d'amorphe se fait par une augmentation des proportions de phases cristallines, avec d'une part les molybdates et d'autre part les aluminates de sodium. Nous notons que les données de DRX *ex-situ* pour le calcinat C-10MoTT ne seront pas considérées ici car de toute évidence ce calcinat a subi des dégradations importantes au contact avec l'air, des modifications qui seront traitées au paragraphe 2.6.3.

2.6.2.1. **Molybdates**

Comme discuté ci-dessus, pour la composition C-20Mo les molybdates sont déjà présents en sortie de calcinateur, alors que ce n'est pas le cas pour le calcinat C-10Mo. Dans les deux cas, les expériences de DRX *in-situ* ne montrent pas l'apparition de Na_2MoO_4 supplémentaire, au moins jusqu'au point de fusion de ce composé vers 700 °C. Pour le calcinat C-20Mo, il semble même y avoir une baisse dans la quantité de Na_2MoO_4. Pour la composition C-10Mo les données ATD/ATG indiquent que du MoO_3 devient disponible vers 360 °C (cf. Figure 71) suite à la décomposition de l'acide phosphomolybdique, mais ceci ne semble pas favoriser la formation de Na_2MoO_4 non plus. Cependant, la DRX *ex-situ* sur des échantillons ayant subi un traitement thermique à 1000 °C montre qu'ils contiennent une quantité de Na_2MoO_4 proche des valeurs prédites à partir des teneurs ajoutées de MoO_3 (faisant l'hypothèse que tout le Mo se trouve dans Na_2MoO_4). Dans les deux cas, ces valeurs sont supérieures à la quantité de Na_2MoO_4 observée avant traitement thermique. Il semble donc que pour une température supérieure à 700 °C, le Na_2O et le MoO_3 s'associent sous forme liquide dans le calcinat, produisant du Na_2MoO_4 cristallin lors du refroidissement. Plus précisément, en plus de la déshydratation à 100 °C, le Na_2MoO_4 subit des transformations allotropiques (α,β,γ,δ) à partir de 450 °C jusqu'à 690 °C, sa température de fusion [29] selon le schéma suivant :

$$Na_2MoO_4\ \alpha\ (cubique) \xrightarrow{460°C} \beta(orthorhombique) \xrightarrow{600°C} \gamma(orthorhombique) \xrightarrow{625°C} \delta(hexagonale) \xrightarrow{690°C \pm 5°C} Na_2MoO_4\ (liquide)$$

Équation 44

Ces transitions sont mises en évidence par la DRX *in-situ* sur le calcinat C-20Mo et la première de ces transitions peut expliquer le pic observé vers 460 °C en ATD (cf. Figure 71). Les autres transformations allotropiques de Na_2MoO_4 (γ, δ) ainsi que sa fusion à 690 °C ne sont pas visibles sur l'évolution du flux de chaleur (Figure 71) mais une analyse ATD/ATG du composé pur de Na_2MoO_4 (cf. Figure 73) permet d'apprécier l'ensemble de ces transformations.

Une dernière remarque est que pour toutes les compositions étudiées (avec ou sans Mo), le nitrate de sodium résiduel se décompose entre 480 et 700 °C avec un maximum de perte de masse à 636 °C en ATG (cf. Figure 71). Il semblerait donc que la présence de Mo, quelle que soit sa forme, n'affecte pas la réaction entre $NaNO_3$ et Al_2O_3.

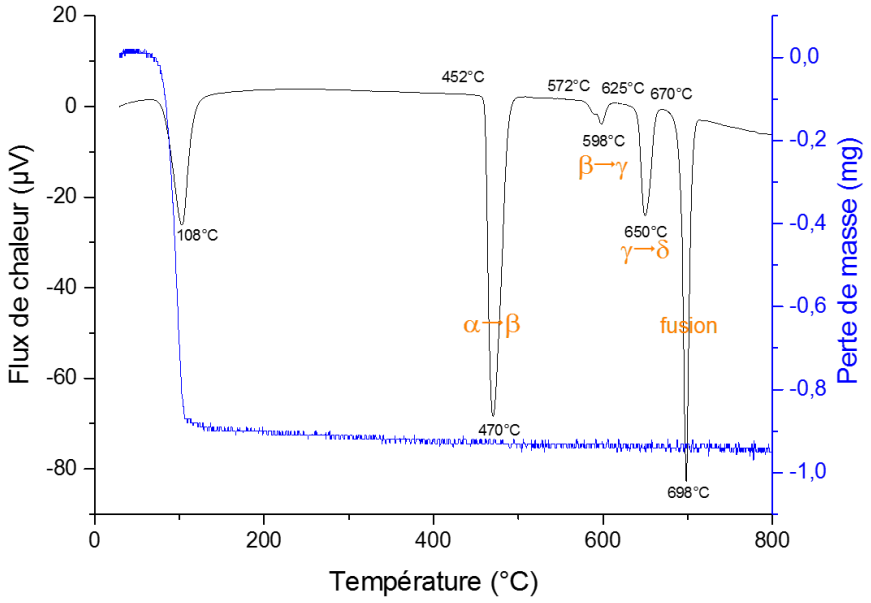


Figure 73 : Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques du composé Na_2MoO_4 pur.

2.6.2.2. **Aluminates de sodium**

Parmi les données obtenues, les analyses DRX *in-situ* et l'ATD/ATG sont les plus pertinentes pour suivre l'évolution des aluminates de sodium. Comme indiqué ci-dessus, le calcinat C-20Mo à la singularité de contenir des aluminates de sodium ($NaAl_6O_{9,5}$) déjà en sortie de calcinateur. La proportion de cette phase semble augmenter jusqu'à 400 °C (cf. Figure 70). Une partie de cette augmentation peut être le résultat d'une normalisation sans phases amorphes comme le $NaNO_3$ au-dessus de 300 °C. Cependant l'augmentation est trop importante (de 35,26 % massiques à l'état initial à 41,16 % massiques à 1000 °C) (cf. Tableau 22) pour être expliquée exclusivement par ce moyen. De plus, les données de DRX *in-situ* indiquent que l'augmentation intervient à des températures

inférieures à 400 °C, c'est à dire avant la dénitration de $NaNO_3$. A ce propos, la baisse en proportion de Na_2MoO_4 observée dans cette gamme de température offre un mécanisme pour la formation de $NaAl_6O_{9,5}$ sans dénitration du $NaNO_3$, même si la forme du MoO_3 produit reste à préciser.

$$Na_2MoO_{4(s)} + 6Al_2O_3\ amorphe_{(s)} \rightarrow 2NaAl_6O_{9,5}\ cristallin_{(s)} + MoO_3 \qquad \textit{Équation 45}$$

Cette réaction semble particulière au calcinat C-20Mo et n'est pas observée dans le calcinat C-10Mo, sûrement car ce dernier ne contient pas de Na_2MoO_4 en sortie de calcinateur.

A plus haute température, l'apparition de nouvelles phases aluminates de sodium intervient à partir de 600 °C quand l'alumine amorphe peut réagir avec le sodium libéré par la dénitration du nitrate de sodium. Les données de DRX *in-situ* indiquent la formation de $NaAlO_2$ vers 600 °C dans les deux calcinats (C-10Mo et C-20Mo), comme observé précédemment dans le calcinat sans Mo suivant l'Équation 37.

Cependant, la comparaison avec le calcinat C-0Mo-0Nd est à considérer avec précaution. Premièrement, pour le calcinat sans Mo nous avons proposé que $NaAl_6O_{9,5}$ soit formé par réaction entre $NaAlO_2$ et Al_2O_3 amorphe, une séquence de réactions qui avait pour conséquence que la quantité de $NaAlO_2$ passe par un maximum. Or, ce comportement n'est pas observé pour le calcinat C-20Mo (cf. Figure 70). Il est à remarquer aussi que les données ATD pour le calcinat C-20Mo ne montrent pas de pics exothermiques associés à ce type de réaction à des températures supérieures à 700 °C.

Au contraire de C-20Mo, le calcinat C-10Mo a un comportement plus proche de celui de C-0Mo-0Nd, avec des évidences dans les mesures ATD/ATG et DRX *in-situ* pour des réactions sans perte de masse formant $NaAl_6O_{9,5}$ et $NaAl_{11}O_{17}$. Par ailleurs, le pic exothermique à 1200 °C dans le calcinat C-10Mo pourrait quant à lui être rattaché à la cristallisation d'alumine cristallisée de structure corindon (α-Al_2O_3) résultat de la calcination de toutes les autres espèces d'alumine [6].

2.6.3. Réactions d'hydratation en phase de stockage (température ambiante)

Comme dans le calcinat sans Mo décrit précédemment, certains calcinats étudiés ici semblent avoir subi des dégradations au contact avec l'air. Ceci est le plus flagrant pour l'analyse par DRX *ex-situ* du calcinat C-10MoTT qui contient beaucoup de phases hydratées alors qu'après un traitement thermique à 1000 °C, celles-ci ne sont pas attendues.

De façon générale, la présence quasi systématique de Na_2MoO_4, $2H_2O$ dans les calcinats suggère que le Na_2MoO_4, est particulièrement sensible à une hydratation avec l'humidité de l'air. Dans la section précédente, il a été vu que l'alumine amorphe peut s'hydrater pour former du $Al(OH)_3$. Les

résultats de cette section indiquent que l'hydratation de l'Al peut aussi être moindre avec la formation d'une phase avec une stœchiométrie de $Al(OH)_2$ amorphe.

Le calcinat C-10MoTT est un cas intéressant car la comparaison des expériences de DRX *in-situ* et *ex-situ* indique la dégradation possible de $NaAlO_2$ cristallin. Pour comprendre les proportions de phases observées dans ces mesures par DRX, une expérience a été réalisée pour évaluer dans quelle mesure des grains de $NaAlO_2$ sont sensibles à l'altération. Pour se faire, des grains de $NaAlO_2$ ont été plongés dans l'eau pendant cinq minutes à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré puis séché à 120 °C pendant une nuit. Une analyse par DRX (cf. Figure 74) révèle un début de formation de $Al(OH)_3$ selon l'Équation 46. Le NaOH se retrouve quant à lui dans le filtrat. Une expérience plus longue de 18 jours confirme la formation de $Al(OH)_3$.

$$NaAlO_{2(s)} + 2H_2O_{(aq)} \leftrightarrow Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \qquad \textit{Équation 46}$$

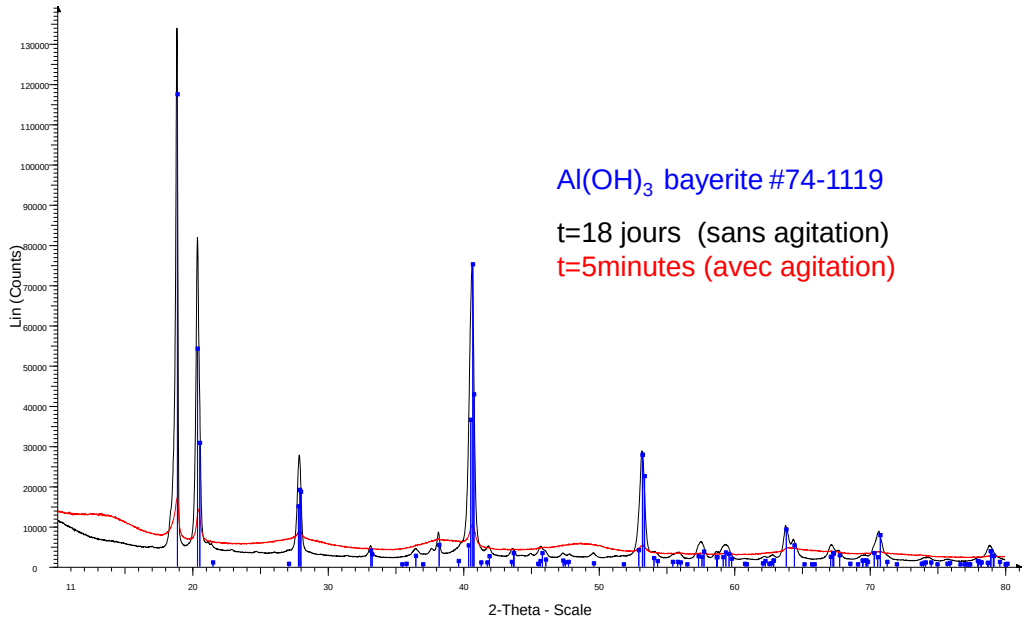


Figure 74 : Mise en évidence de l'hydratation de $NaAlO_2$ en $Al(OH)_3$ par Diffraction des Rayons X. Tests réalisés à température ambiante à partir d'un mélange de $NaAlO_2$ commercial et d'eau ultra pure avec ou sans agitation et en fonction du temps. Le précipité a été filtré puis séché à 120 °C pendant une nuit.

Pour pousser plus loin la compréhension de ces processus, nous avons laissé un échantillon du calcinat C-20MoTT se dégrader, puis refait une expérience de DRX *in-situ* (cf. Figure 75). Au départ, la teneur en $NaAl_6O_{9,5}$ est inférieure à celle obtenue par DRX *ex-situ*, le $NaAlO_2$ est absent et du $Al(OH)_3$ s'est formé. Le point important est que, comme pour le calcinat sans Mo étudié précédemment, les résultats montrent que le phénomène d'hydratation est réversible. **Les phases aluminates de sodium recristallisent lors de l'élévation en température et ce dans des proportions similaires à celles mises en évidence par DRX *ex-situ*. Ce point est important car par la suite c'est précisément la dissolution du calcinat C-20MoTT dans la fritte de verre qui sera étudiée au *Chapitre 5*.**

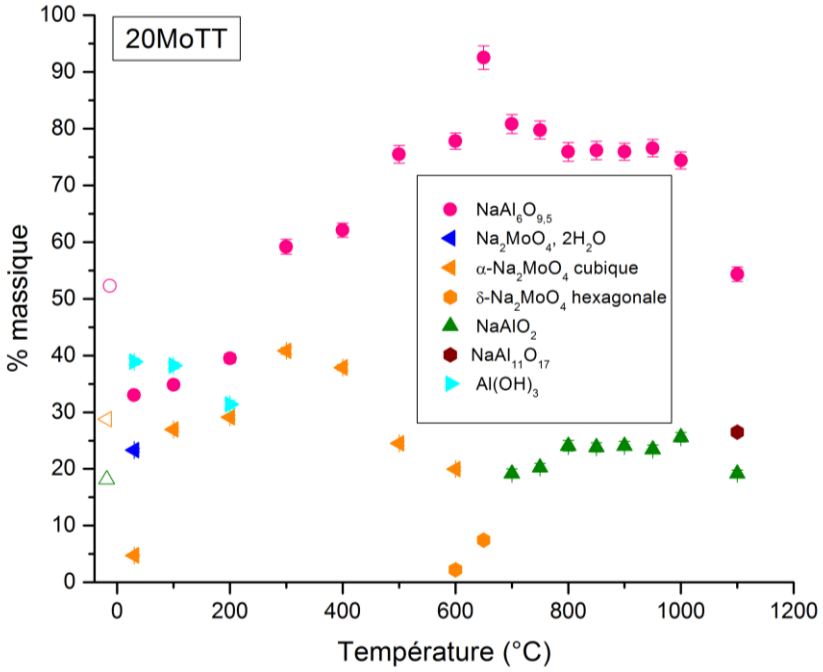


Figure 75 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-20Mo après un traitement thermique à 1000 °C pendant 1h (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe). Les symboles évidés correspondent aux quantifications renormalisées sans amorphe obtenues à 1000 °C par DRX ex-situ.

Partie 3 : Etude de calcinats enrichis en Nd_2O_3

Dans cette partie, l'influence de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 sur la nature des phases contenues dans le calcinat en sortie de calcinateur et son évolution thermique est décrite à partir d'une étude menée sur les calcinats C-10Nd et C-30Nd contenant de l'oxyde de néodyme en teneur variable (respectivement 10 et 30 % massiques).

3. Caractérisations microstructurales et structurales des calcinats enrichis en Nd_2O_3

3.1. Caractérisations microstructurales par DRX ex-situ

Les résultats des mesures par DRX, associées à un affinement de type Rietveld, obtenus sur les calcinats C-10Nd et C-30Nd sont présentés sur la Figure 76 et dans le Tableau 28. Dans le calcinat C-10Nd, seule la phase $NaNO_3$ est détectée, alors que le calcinat C-30Nd contient les phases cristallines $NaNO_3$, $Na_2(Nd(NO_3)_5)$, H_2O et une phase non identifiée. La quantification Rietveld témoigne de la présence d'une partie amorphe en quantité importante dans ces deux calcinats. La fraction de $NaNO_3$ est largement inférieure dans C-30Nd (11 % mass.) par rapport à C-10Nd (27 % mass.).

Lorsque les calcinats ont été traités thermiquement une heure à 1000 °C (en 2013), les résultats de DRX (cf. Figure 76 (b) et Tableau 28) mettent en évidence la présence de $NdAlO_3$ quelle que soit la quantité d'oxyde de néodyme dans le calcinat. Comme il a déjà été observé dans le cas des calcinats avec ou sans molybdène, les phases d'amorphe et de nitrate de sodium, initialement détectées en grande quantité dans les calcinats non traités thermiquement, diminuent fortement (voire se décomposent complètement dans le cas du $NaNO_3$) au profit des phases aluminates de sodium ($NaAlO_2$, $NaAl_{11}O_{17}$). Il est à relever également la présence de $Al(OH)_3$ sous forme bayerite et/ou gibbsite dans les calcinats et une forme hydratée de Na_2CO_3 (formé au contact de l'air) est détectée dans le calcinat C-10NdTT. Ces phases se sont formées très rapidement pendant la période entre la synthèse des calcinats et leur analyse par DRX (deux semaines pour les deux calcinats). La formation de $Al(OH)_3$ résulte de l'hydratation de $NaAlO_2$. Une hypothèse confirmée par le biais d'une expérience de DRX *in-situ* sur le calcinat C-10NdTT alors non hydraté (cf. Annexe 3).

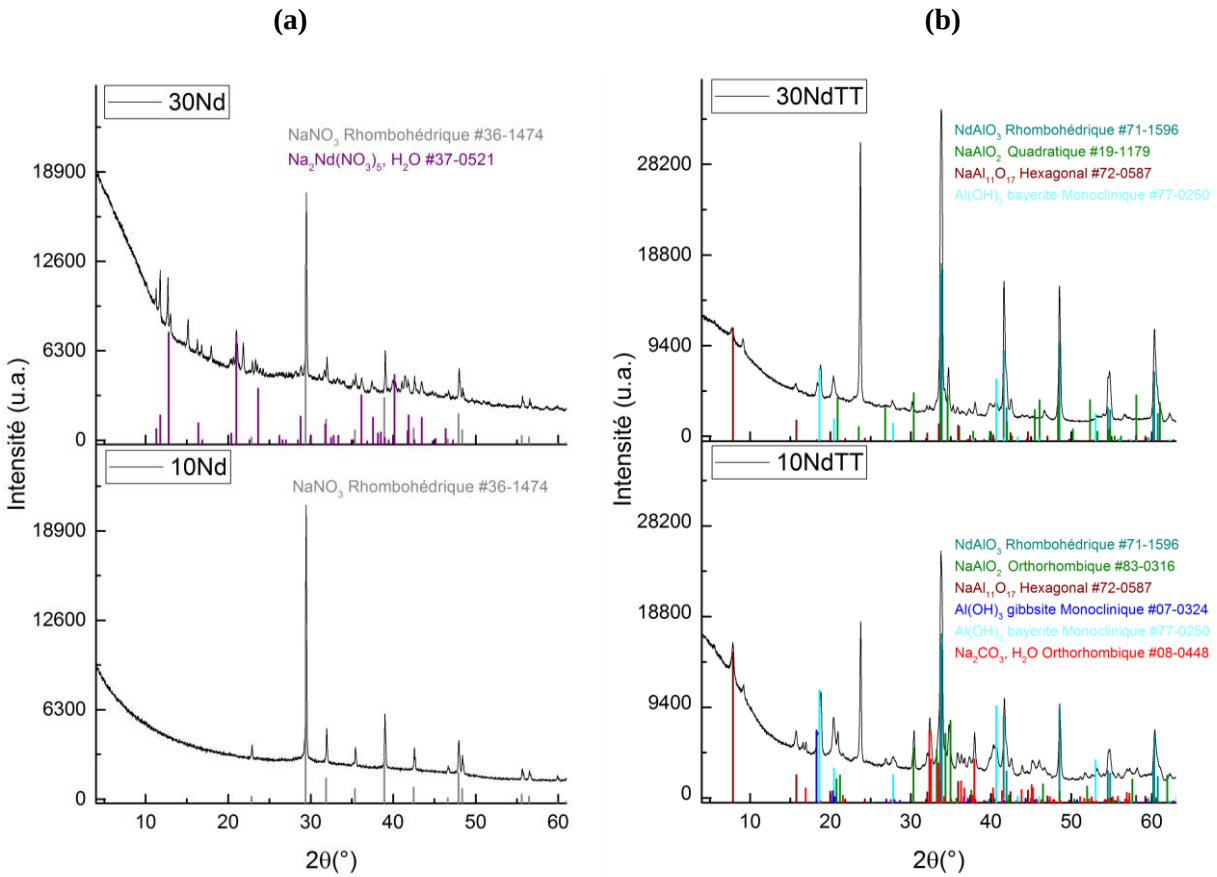


Figure 76 : Diffractogrammes de Rayons X des calcinats C-10Nd et C-30Nd (a) avant traitement thermique et (b) après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

Tableau 28 : Phases observées dans les calcinats C-10Nd et C-30Nd et fractions massiques associées déterminées par affinement Rietveld.

Phases	**Structure et ref. PDF**	**C-10Nd**	**C-30Nd**	**C-10NdTT**	**C-30NdTT**
$NaNO_3$	rhomboédrique (36-1474)	26,66 ± 0,26	11,31 ± 0,22		
$NdAlO_3$	rhomboédrique (71-1596)			8,21 ± 0,19	21,34 ± 0,12
$Na_2(Nd(NO_3)_5)$, H_2O	(37-0521)		5,67 ± 0,14		
$NaAlO_2$	orthorhombique (83-0316)	-		23,44 ± 1,13	
	quadratique (19-1179)	-			16,80 ± 0,24
$NaAl_{11}O_{17}$	hexagonal (72-0587)	-		16,02 ± 0,85	7,31 ± 0,15
$Al(OH)_3$ bayerite	monoclinique (77-0250)	-		17,24 ± 0,45	10,62 ± 0,13
$Al(OH)_3$ gibbsite	monoclinique (07-0324)			17,28 ± 0,45	
Na_2CO_3,H_2O	orthorhombique (08-0448)			12,22 ± 0,32	
Phase cristalline inconnue		non	oui	non	non
Amorphe		73,34 ± 2,20	83,02 ± 3,90	5,59 ± 1,40	43,93 ± 2,20

3.2. Caractérisations structurales par RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al

Des analyses par spectroscopie RMN MAS des noyaux ^{23}Na et ^{27}Al ont été réalisées sur les calcinats C-10Nd et C-30Nd (cf. Figure 77 et Figure 78). Les résultats confirment la présence de $NaNO_3$ cristallin et Al_2O_3 amorphe dans les deux calcinats. Néanmoins, les résultats de RMN ^{23}Na pour le calcinat C-30Nd ne révèlent aucun autre pic qui pourrait correspondre à $Na_2(Nd(NO_3)_5)$, H_2O mis en évidence par DRX en faible quantité (5,67 % mass.), même s'il est à noter que nous ne disposons pas de spectres RMN de référence pour ce composé.

Lorsque les calcinats ont été traités thermiquement une heure à 1000 °C, l'absence de nitrate de sodium est mise en évidence. Les résultats de RMN ^{27}Al ne montrent pas d'évidence pour la présence de $NdAlO_3$ détecté par DRX dans les deux calcinats et dont le pic caractéristique devrait se trouver à 7,6 ppm [36] (cf. Figure 79). Les résultats de RMN ^{27}Al soulignent la présence d'alumine amorphe dans les deux calcinats. La présence de $Al(OH)_3$ dans le calcinat C-30NdTT est également observée, comme par DRX, mais pas pour le calcinat C-10NdTT qui a été analysé en RMN à un stade moins avancé d'hydratation que lors de sa caractérisation par DRX. De plus, l'ensemble des résultats indique que des phases aluminates de sodium se sont formées dans les deux calcinats à savoir $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$ (en limite de détection pour la RMN ^{23}Na).

Le Tableau 29 récapitule les phases détectées par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al dans les calcinats C-10Nd et C-30Nd avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

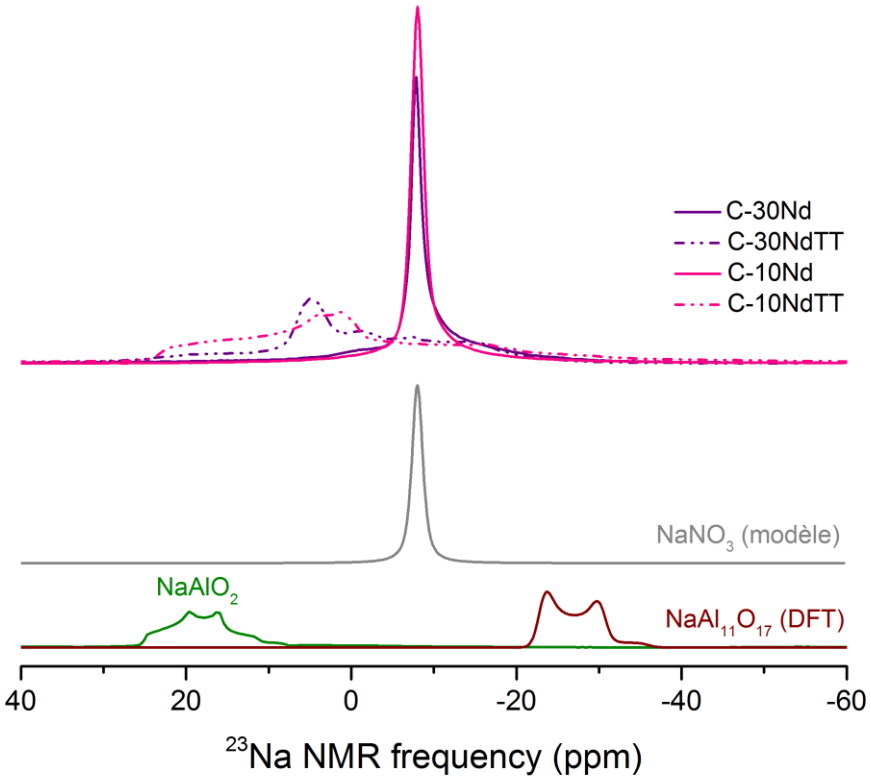


Figure 77 : Spectres acquis par RMN MAS ^{23}Na des calcinats C-10Nd et C-30Nd avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

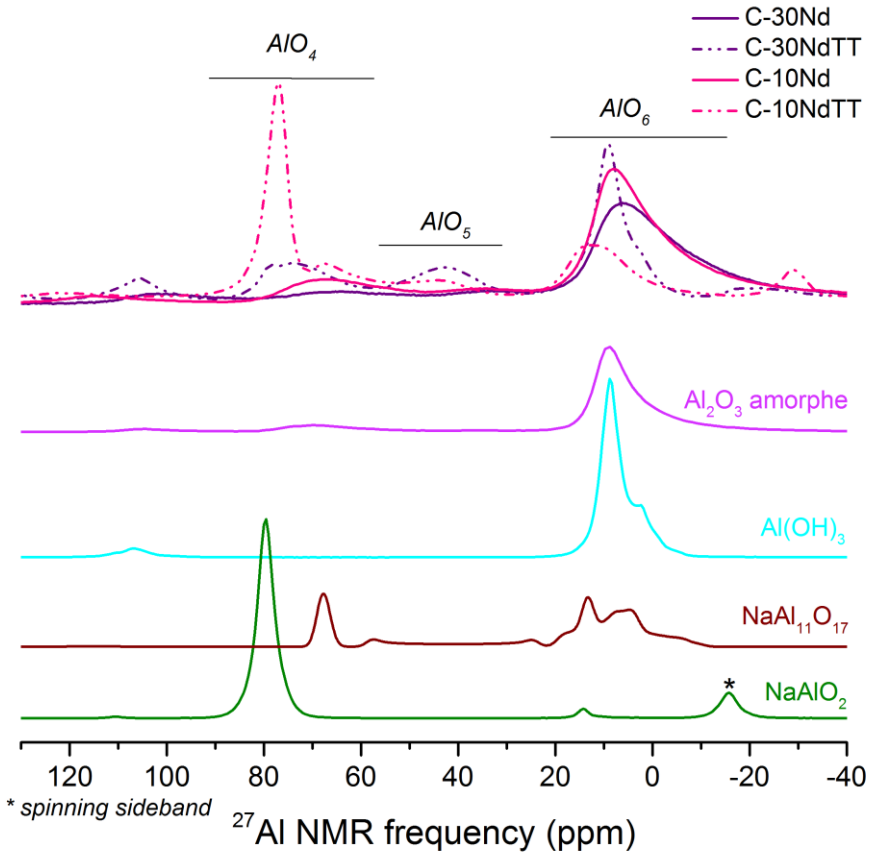


Figure 78 : Spectres acquis par RMN MAS ^{27}Al des calcinats C-10Nd et C-30Nd avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

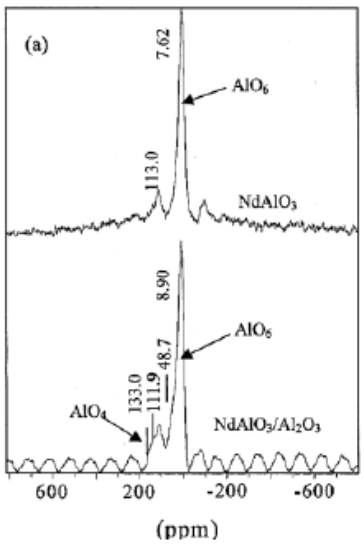


Figure 79 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du composé $NdAlO_3$ cristallin d'après [36].

Tableau 29 : Récapitulatif des phases détectées par RMN ^{23}Na et ^{27}Al dans les calcinats C-10Nd et C-30Nd avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

	C-10Nd	**C-10NdTT**	**C-30Nd**	**C-30NdTT**
RMN ^{23}Na	$NaNO_3$	$NaAlO_2$ + pic à 2,5 ppm non identifié	$NaNO_3$	$NaAlO_2$ + pics à -1 ppm et 4 ppm non identifiés
RMN ^{27}Al	Al_2O_3 amorphe + pics de faible intensité à 35 ppm et 70 ppm non identifiés	Al_2O_3 amorphe $NaAlO_2$ $NaAl_{11}O_{17}$ + pic à 45 ppm non identifié	Al_2O_3 amorphe + pic de faible intensité à 35 ppm non identifié	Al_2O_3 amorphe $NaAlO_2$ peu intense car recouvert par une autre phase à 75 ppm non identifiée $Al(OH)_3$ + pic à 45 ppm non identifié

3.3. Analyse DRX in-situ des calcinats C-10Nd et C-30Nd

3.3.1. Cas du calcinat C-10Nd

Une expérience de DRX *in-situ* a été réalisée sur le calcinat C-10Nd entre 30 °C et 1100 °C. Des diffractogrammes sont acquis lors de paliers isothermes d'une heure pour chaque température avec une rampe de 30 °C/min entre chaque température (cf. Figure 80). Un résumé des affinements des diffractogrammes (cf. Figure 81) montre que le calcinat C-10Nd contient du $NaNO_3$ cristallin qui devient liquide au-dessus de 300 °C. A plus haute température, les cristallisations concomitantes de $NaAlO_2$ et $NdAlO_3$ sont observées à 700 °C, et celle de $NaAl_{11}O_{17}$ à 1100 °C. Les phases observées à 1000 °C diffèrent de celles mises en évidence précédemment par DRX *ex-situ*, à la fois vis à vis des proportions, en raison du caractère hydraté de l'échantillon C-10NdTT au moment de l'analyse *ex-situ* comme évoqué précédemment au paragraphe 3.1. (cf. Tableau 28), et aussi vis-à-vis de la présence de $NaAl_{11}O_{17}$ en *ex-situ*.

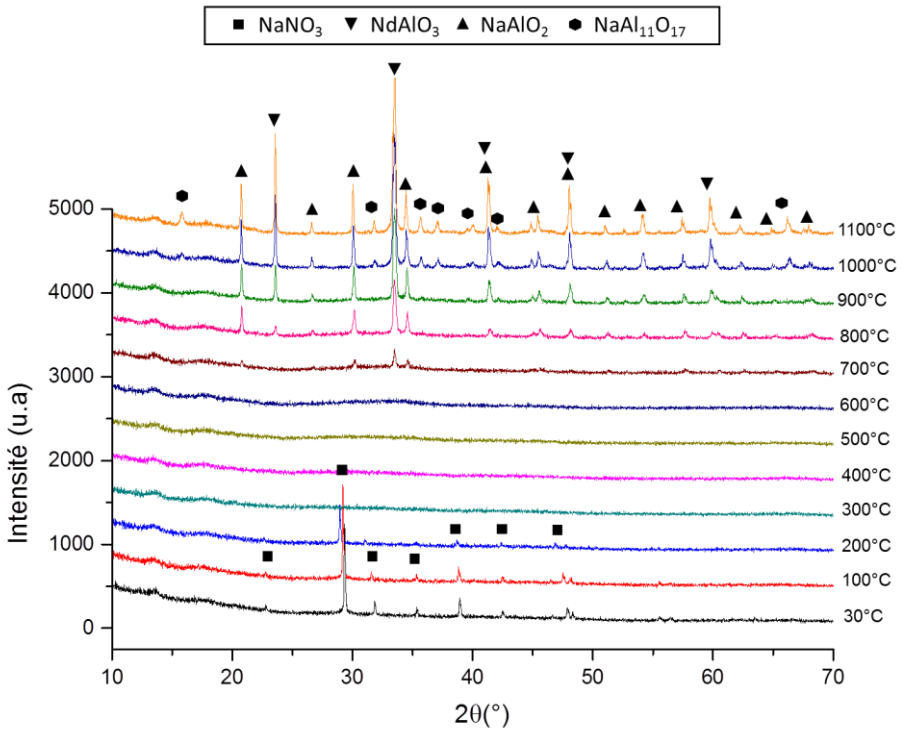


Figure 80 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du calcinat C-10Nd.

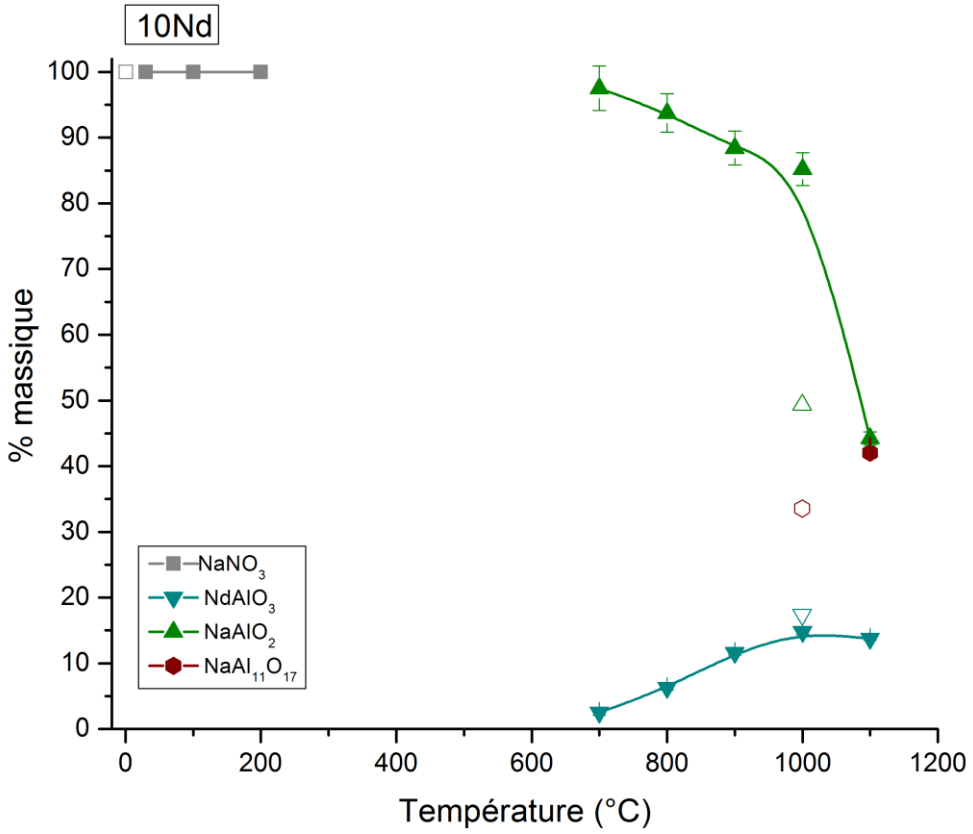


Figure 81 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-10Nd (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe). Les symboles évidés correspondent aux quantifications Rietveld renormalisées sans amorphe, $Al(OH)_3$ et Na_2CO_3, H_2O obtenues par DRX ex-situ à la température ambiante et à 1000 °C .

3.3.2. Cas du calcinat C-30Nd

A température ambiante le calcinat C-30Nd est constitué de $NaNO_3$ et $Na_2(Nd(NO_3)_5$, H_2O. Les affinements Rietveld (cf. Figure 83) des diffractogrammes de DRX *in-situ* représentés sur la Figure 82 montrent que ce calcinat initie ses transformations à partir de 300 °C avec la fusion de $NaNO_3$ et la décomposition de $Na_2(Nd(NO_3)_5)$. A plus haute température, la phase $NaAlO_2$ cristallise à 750 °C, $NdAlO_3$ et $NdAl_5O_7$ à 800 °C et $NaAl_{11}O_{17}$ à 950 °C.

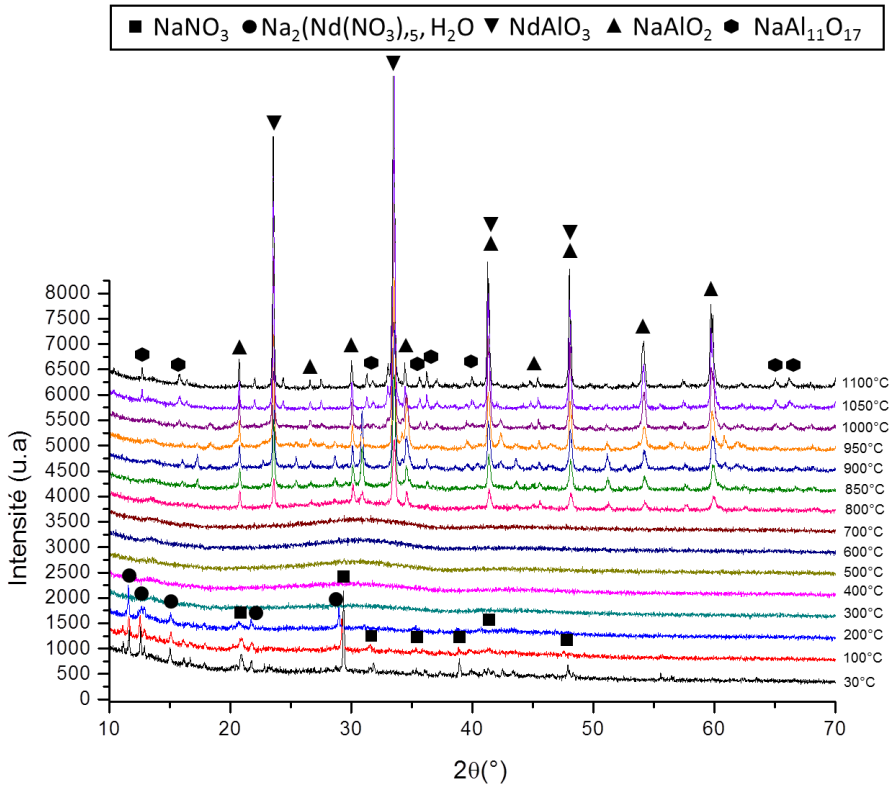


Figure 82 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du calcinat C-30Nd.

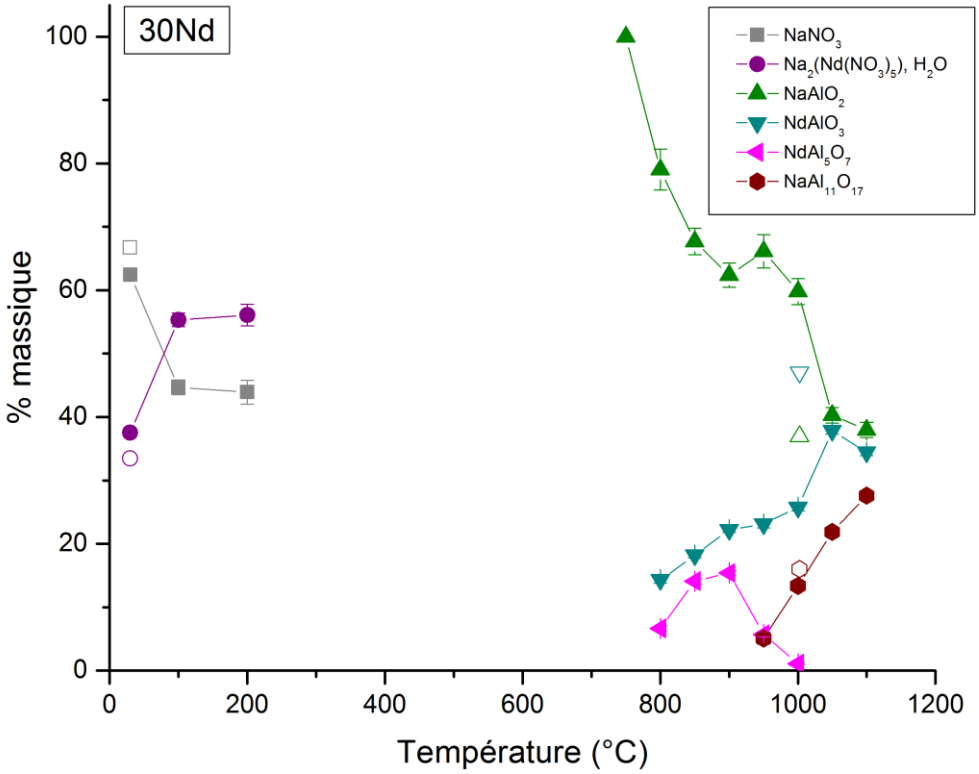


Figure 83 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-30Nd (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe). Les symboles évidés correspondent aux quantifications renormalisées sans amorphe ni $Al(OH)_3$ obtenues par DRX ex-situ à la température ambiante et à 1000 °C.

3.4. Analyses thermique et massique (ATD/ATG) des calcinats C-10Nd et C-30Nd

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) de la température ambiante jusqu'à 1200 °C met en évidence plusieurs phénomènes illustrés dans les Figure 84 et Figure 85 et résumés avec leurs interprétations dans le Tableau 30.

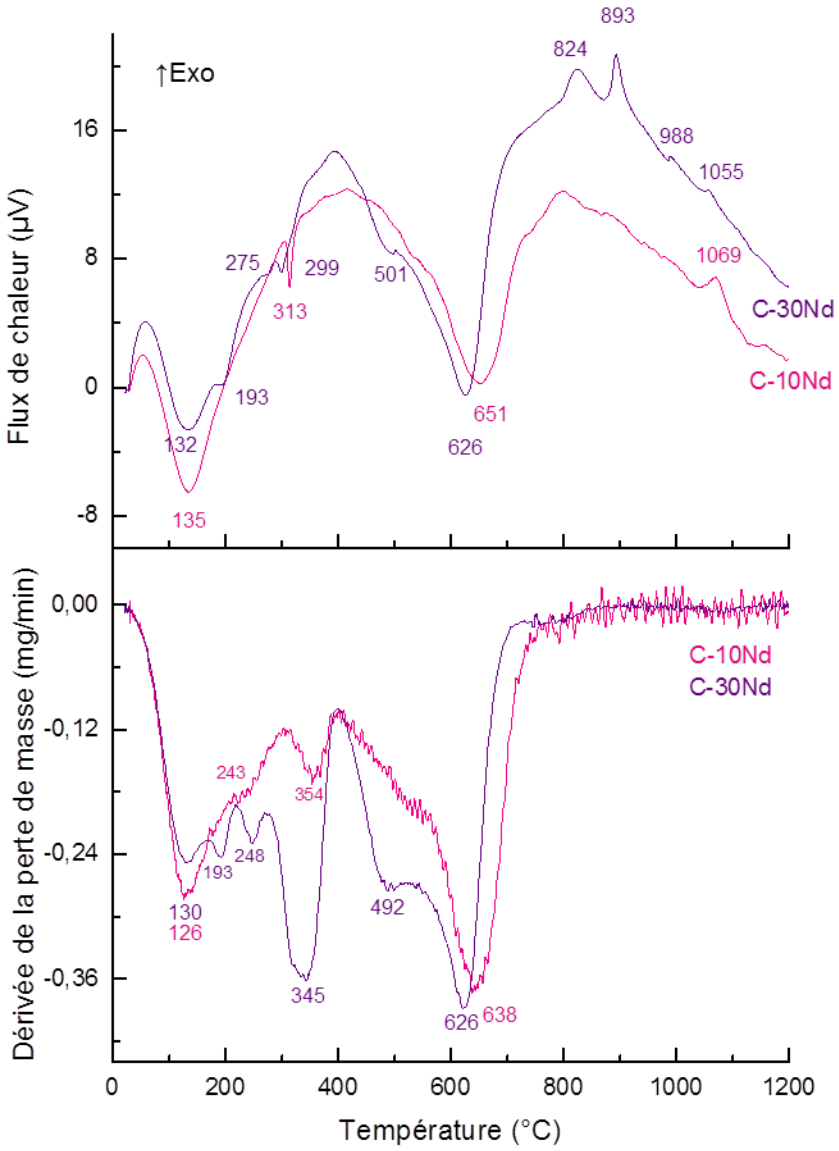


Figure 84 : Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des calcinats C-10Nd et C-30Nd.

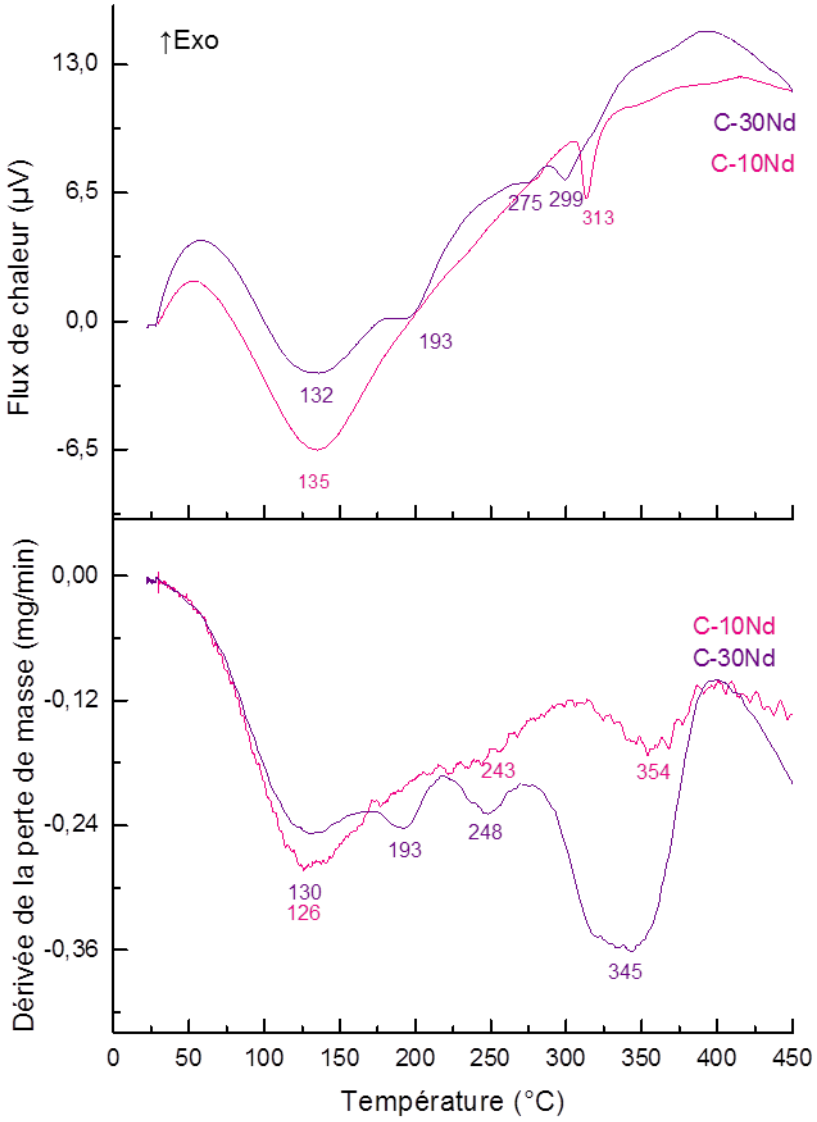


Figure 85 : Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des calcinats C-10Nd et C-30Nd – zoom sur la zone [25-450 °C].

- ✓ Autour de 130 °C, un premier pic endothermique est associé à une perte de masse. Il correspond à la perte en eau des calcinats.
- ✓ A 193 °C et 248 °C, deux pics endothermiques associés à des pertes de masse sont observés dans le cas du calcinat C-30Nd, sans analogue avec le calcinat C-10Nd. Le premier pic peut impliquer un processus en lien avec la phase cristalline non identifiée. Le second pic est attribué à la décomposition de $Na_2Nd(NO_3)_5$, comme il est discuté plus loin.

- ✓ Autour de 300 °C, un pic endothermique est observé dans les calcinats sans perte de masse associée. Comme dans le cas des calcinats avec et sans Mo étudiés précédemment, ce pic est interprété comme le résultat de la fusion du $NaNO_3$ présent dans le calcinat après calcination. Ce phénomène est moindre dans le cas du calcinat C-30Nd du fait de la faible quantité initiale en $NaNO_3$ (cf. Tableau 28).
- ✓ A 350 °C, une perte de masse est mise en évidence dans les deux calcinats. Il s'agit de la décomposition de $Nd(NO_3)_3$ amorphe en $NdONO_3$ amorphe. Cette interprétation est discutée ultérieurement.
- ✓ Aux températures plus élevées (entre 400 °C et 800 °C), deux pics endothermiques associés chacun à une perte de masse sont observés dans les deux calcinats. Le premier entre 400 °C et 530 °C correspond à la dénitration de $NdONO_3$ amorphe comme discuté plus loin. Le deuxième entre 530 °C et 800 °C, plus important, correspond à la dénitration de $NaNO_3$ par analogie avec les calcinats avec et sans Mo.
- ✓ Aux températures supérieures à 800 °C, aucune perte de masse n'est observée. Pour les flux de chaleur, des pics exothermiques sont présents à 824 °C, 893 °C, 988 °C et 1055 °C pour le calcinat C-30Nd alors que pour le calcinat C-10Nd, un seul pic exothermique est observé à 1069 °C.

Comme indiqué dans le Tableau 31, la valeur de perte de masse totale mesurée par ATG est similaire pour C-10Nd et C-30Nd (~39 % mass.) bien que répartie différemment selon les processus.

Tableau 30 : Phénomènes endothermiques observés par ATD/ATG lors d'une élévation de température des calcinats C-10Nd et C-30Nd.

Température °C caractéristique ATD (flux thermique)	**Température °C caractéristique ATG (perte de masse)**	**Processus**	**Référence**
	Cas de C-10Nd		
135	126	Déshydratation H_2O	
313	Aucune perte de masse associée	Fusion $NaNO_3$	[4], [1]
-	354	Décomposition de $Nd(NO_3)_3$ en $NdONO_3$ + gaz	[37-39]
530	530	Dénitration $NdONO_3$	
651	638	Dénitration $NaNO_3$	[1]
	Cas de C-30Nd		
132	130	Déshydratation H_2O	
193	193	en lien avec la phase inconnue	
275	248	Décomposition de $Na_2Nd(NO_3)_5$	
299	Aucune perte de masse associée	Fusion $NaNO_3$	[4], [1]
-	345	Décomposition de $Nd(NO_3)_3$ en $NdONO_3$ + gaz	[37-39]
501	492	Dénitration $NdONO_3$	
626	621	Dénitration $NaNO_3$	[1]

Tableau 31 : Pertes de masse observées en ATG pour les calcinats C-10Nd et C-30Nd.

Calcinat	Température	Phénomène	Perte de masse ATG (%)
C-10Nd	25-300 °C	Déshydratation	12,57
	300-410 °C	Décomposition $Nd(NO_3)_3$ en $NdONO_3$	4,28
	410-530 °C	Dénitration de $NdONO_3$	5,37
	530-800 °C	Dénitration de $NaNO_3$	15,28
	800-1000 °C	Cristallisation	0,52
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**38,02**
C-30Nd	25-170 °C	Déshydratation	5,54
	170-218 °C	en lien avec la phase inconnue	2,54
	218-275 °C	Décomposition de $Na_2Nd(NO_3)_5$	2,93
	275-400 °C	Décomposition de $Nd(NO_3)_3$ en $NdONO_3$	8,42
	400-530 °C	Dénitration de $NdONO_3$	7,38
	530-800 °C	Dénitration de $NaNO_3$	12,33
	800-1000 °C	Cristallisation	0,18
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**39,32**

3.5. Analyses chimiques et bilans massiques

3.5.1. ICP-AES

3.5.1.1. **Cas du calcinat C-10Nd**

Comme pour les calcinats avec et sans molybdène étudiés précédemment, les résultats de l'analyse chimique par ICP AES effectuée sur le calcinat C-10Nd (synthétisé en 2010 par Monteiro [19] et analysé ici en 2013) montrent que la composition mesurée est proche de la composition nominale vis-à-vis des rapports massiques entre composés.

3.5.1.2. **Cas du calcinat C-30Nd**

Aucune analyse chimique n'a été réalisée sur le calcinat C-30Nd synthétisé en 2014. A la lumière du résultat obtenu sur le calcinat C-10Nd, nous considérons que les concentrations en Na_2O, Al_2O_3 et Nd_2O_3 sont nominales (cf. Tableau 32).

3.5.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3, H_2O

3.5.2.1. Cas du calcinat C-10Nd

Premièrement, nous remarquons que la perte au feu pour cet échantillon (38,97 % mass.) est similaire à la perte de masse totale déterminée par ATG (38,02 % mass.). De plus, une analyse par chromatographie ionique permet de mesurer le pourcentage massique de NO_3 ionique du calcinat C-10Nd (cf. Tableau 32). A partir de cette mesure (26,69 % mass. NO_3), une perte de masse théorique de $NO_{2,5}$ peut être calculée (23,24 % mass.), proche de la somme des pertes de masse (25,45 % mass.) observées par ATG entre 300 °C et 410 °C (4,28 % mass.), 410 °C et 530 °C (5,37 % mass.) et 530 °C et 1000 °C (15,80 % mass.), où, comme il sera discuté plus loin, les dénitrations respectives de $Nd(NO_3)_3$, $NdONO_3$ et $NaNO_3$ sont attendues. Ces comparaisons apportent une preuve importante de la cohérence de nos résultats.

Au vu de l'ensemble des résultats, la présence d'eau est également considérée. Elle peut être estimée par la différence entre la perte de masse totale (38,02 % mass.) et le taux de nitrates mesuré par chromatographie ionique (23,24 % mass.). La valeur déterminée ainsi (14,78 % mass.) est légèrement supérieure à la perte de masse à 130 °C (12,57 % mass.) indiquant qu'une fraction de l'eau est perdue à plus haute température.

3.5.2.2. Cas du calcinat C-30Nd

Aucune mesure du taux de nitrates par chromatographie ionique n'a été réalisée pour le calcinat C-30Nd. Or, comme dans le cas des calcinats avec et sans molybdène étudiés précédemment, c'est cette valeur qui permet par la suite de calculer les compositions de la phase amorphe des calcinats. Néanmoins, il a été montré pour l'ensemble des calcinats étudiés précédemment que la valeur déterminée par chromatographie ionique est très similaire à la perte de masse déterminée par ATG liée au phénomène de dénitration. Dans le cas du calcinat C-30Nd, et dans l'hypothèse que le phénomène non attribué en ATD/ATG entre 170 °C et 220 °C n'est pas de la dénitration, celle-ci recouvre l'ensemble des phénomènes endothermiques entre 220 °C et 800 °C et représente 31,06 % massiques.

L'absence de chromatographie ionique rend difficile l'estimation précise de la quantité d'eau. Toutefois, au vu des pertes de masse mises en évidence à 130 °C en ATG, la quantité d'eau semble moindre dans le calcinat C-30Nd que dans le calcinat C-10Nd.

Tableau 32 : Compositions (% massiques) des calcinats C-10Nd et C-30Nd mesurées par analyses ICP, chromatographie ionique et expérience de perte au feu. L'incertitude sur les résultats d'ICP est inférieure à 10 % et celle sur les résultats de chromatographie ionique est inférieure à 15 %.

Résultats d'expériences	**%Al_2O_3**	**%Na_2O**	**%Nd_2O_3**	**%NO_3 (%$NO_{2,5}$)**	**Total Volatiles**
		C-10Nd			
Composition (nominale)	70,00	20,00	10,00		
Composition (ICP)	72,96	18,33	8,71		
Taux de nitrates (chromatographie ionique)				26,69 (23,24)	
Perte au feu à 1000 °C (four annexe)					%H_2O+$NO_{2,5}$ =38,97
		C-30Nd			
Composition (nominale)	56,00	14,00	30,00		
Composition (ICP)			Non mesurée		
Taux de nitrates (chromatographie ionique)				Non mesuré	
Perte au feu à 1000 °C (four annexe)					%H_2O+$NO_{2,5}$ =33,08

3.5.2.3. **Composition des phases amorphes**

Comme précédemment, il est possible de calculer la composition de la phase amorphe des calcinats par bilan massique (cf. Tableau 33). Les Annexe 2D et Annexe 2E récapitulent les données expérimentales ainsi que les résultats des calculs réalisés par bilan massique. La phase amorphe du calcinat C-10Nd est largement dominée par l'aluminium, le sodium est quant à lui en limite de détection. Elle contient également du néodyme et de l'azote. La phase amorphe du calcinat C-30Nd contient plus de néodyme et moins d'aluminium que celle du calcinat C-10Nd, ainsi qu'une quantité non négligeable de sodium. La perte de masse liée à la dénitration de $NaNO_3$ observée par ATG entre 530 °C et 800 °C (12,33 % mass.) ne peut être seulement expliquée par le pourcentage en $NaNO_3$ cristallin déterminé en sortie de calcinateur par affinement Rietveld et qui ne correspond qu'à 7,19 % mass. en $NO_{2,5}$. Ainsi, une partie de l'azote dans l'amorphe est reliée à du sodium et l'autre partie est associée à du néodyme.

Pour le calcinat C-10NdTT, l'état très avancé d'hydratation rend le calcul de l'amorphe incertain. Néanmoins celui-ci semble très riche en aluminium. La phase amorphe du calcinat C-30NdTT contient quant à elle encore beaucoup de néodyme, ainsi que de l'aluminium et du sodium.

Tableau 33 : Composition de la partie amorphe des calcinats C-10Nd et C-30Nd avant et après traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

		C-10Nd	C-10NdTT	C-30Nd	C-30NdTT
% massique	**Al_2O_3**	61,65	99,18	40,93	56,14
	Na_2O	2,24	-14,12	4,45	15,37
	Nd_2O_3	7,36	14,94	19,71	28,50
	$NO_{2,5}$	8,59	-	25,20	-
	H_2O	20,16	-	9,71	-
moles	**Al**	1,21	1,94	0,80	1,10
	Na	0,07	-0,46	0,14	0,50
	Nd	0,04	0,09	0,12	0,12
	N	0,16	-	0,47	-
	H	2,24	-	1,08	-

3.6. Discussion

3.6.1. Réactions dans le calcinateur (25-450 °C)

3.6.1.1. **Décomposition du nitrate de néodyme**

La quantité de $NO_{2,5}$ associée aux nitrates dosés dans le calcinat C-10Nd (23,24 % mass.) est similaire à la valeur théorique attendue (~25 % mass.) si tout le sodium et tout le néodyme sont présents sous forme de nitrates $NaNO_3$ et $Nd(NO_3)_3$. Ceci indique que ni $NaNO_3$ ni $Nd(NO_3)_3$ n'ont commencé à réagir lors de la calcination avec l'alumine amorphe. Cette même constatation peut être faite pour le calcinat C-30Nd où la quantité de $NO_{2,5}$ associée à la quantité de nitrates extrapolée à partir de l'ATG (31 % mass.) est proche de la valeur théorique attendue (~33 % mass.).

Ces observations posent la question du comportement du nitrate de néodyme dans le calcinateur. A ce propos, la décomposition de ce composé cristallin seul a été étudiée [37, 38]. Elle débute à basse température par la déshydratation du nitrate de néodyme pour former un composé anhydre selon l'Équation 47. Ensuite le nitrate déshydraté se transforme en oxynitrate de néodyme $NdONO_3$ entre 380 °C et 475 °C selon l'Équation 48. Toutefois un bilan massique sur l'azote montre que l'Équation 48 n'est pas complète dans le calcinateur (450 °C). En effet, 50 % de $Nd(NO_3)_3$ ont été décomposés en $NdONO_3$ pour le calcinat C-10Nd et 25 % pour le calcinat C-30Nd. En outre, l'absence de pics caractéristiques des phases $Nd(NO_3)_3$, $6H_2O$ et $NdONO_3$ en DRX sur les calcinats en sortie de calcinateur suggère leur caractère amorphe. Ceci pourrait expliquer un décalage en température du mécanisme donné par la littérature à partir de $Nd(NO_3)_3$, $6H_2O$ cristallin [37, 38].

$$Nd(NO_3)_3, 6\,H_2O\ amorphe \rightarrow Nd(NO_3)_3 amorphe + 6\,H_2O \qquad \textit{Équation 47}$$

$$Nd(NO_3)_3 amorphe \rightarrow NdONO_3 amorphe + 2NO_{2,5} \qquad \text{Équation 48}$$

3.6.1.2. Formation de $Na_2Nd(NO_3)_5$

La présence de $Na_2Nd(NO_3)_5$ cristallin déterminée par DRX uniquement dans le calcinat C-30Nd (cf. Figure 76) indique une réaction entre $NaNO_3$ et $Nd(NO_3)_3$ au sein même du calcinateur selon l'Équation 49. Cette réaction ne donne pas lieu à une perte d'azote.

$$2NaNO_{3\,(l)} + Nd(NO_3)_{3\,(s)} \rightarrow Na_2(Nd(NO_3)_5)_{(s)} \qquad \text{Équation 49}$$

En revanche, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'en raison de la dispersion des réactifs au sein du calcinateur, les grains de $NaNO_3$ n'ont pas été en contact avec le nitrate de néodyme présent en trop faible quantité dans C-10Nd.

3.6.2. Transformations en température (25-1200 °C)

De façon générale, et comme observé dans les calcinats avec et sans Mo, l'élévation en température mène à la perte totale des nitrates et à une diminution significative de la fraction d'amorphe. La consommation de $NaNO_3$, $Na_2Nd(NO_3)_5$,H_2O , $Nd(NO_3)_3$,$6H_2O$, $NdONO_3$ et d'amorphe se fait par une augmentation des proportions de phases cristallines, avec d'une part les aluminates de néodyme et d'une part les aluminates de sodium.

3.6.2.1. Décompositions à basse température

Le bilan massique montre qu'en sortie de calcinateur, le calcinat C-10Nd contient 5,40 % mass. de Nd_2O_3 dans la phase amorphe. Cette teneur correspond à 10,06 % mass. de $Nd(NO_3)_3$, $6H_2O$. Ainsi, le phénomène endothermique observé en ATD/ATG maximal à 130 °C (cf. Figure 84) comprend la déshydratation de l'Équation 47 qui génère 3,46 % mass. d'eau. Celui à 350 °C est quant à lui associé à l'Équation 48, la perte en $NO_{2,5}$ calculée (3,47 % mass.) étant proche de celle mesurée par ATG (4,28 % mass.). Le processus est similaire dans le calcinat C-30Nd. Le décalage d'une centaine de degré vers les plus basses températures peut s'expliquer par la nature du composé $Nd(NO_3)_3$ (amorphe dans ce travail et cristallin dans [37, 38]).

L'absence de pic caractéristique de $Na_2Nd(NO_3)_5$ dans le calcinat C-30Nd en DRX *in-situ* après 200 °C suggère sa décomposition (cf. Figure 83) selon l'Équation 50. Le phénomène endothermique observé en ATD/ATG à 250 °C (cf. Figure 84) corrobore cette hypothèse par le fait

que la perte de masse associée (2,93 %) soit compatible avec le pourcentage de $Na_2Nd(NO_3)_5, H_2O$ quantifié par affinement Rietveld et représentant 2,95 % mass. en $NO_{2,5}$.

$$Na_2(Nd(NO_3)_5), H_2O_{(s)} \rightarrow Na_2O + \frac{1}{2} Nd_2O_{3\,(s)} + 5NO_{2,5\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \qquad \textit{Équation 50}$$

3.6.2.2. **Aluminates de néodyme**

Les résultats de DRX *in-situ* sur le calcinat C-10Nd (cf. Figure 81) montrent la cristallisation de $NdAlO_3$ à 700 °C conformément à la littérature [40]. La teneur en $NdAlO_3$ augmente au cours de l'élévation en température suggérant une réaction entre Nd_2O_3 et Al_2O_3 amorphe d'après l'Équation 52. Le Nd_2O_3 provient dans ce cas de la décomposition de $NdONO_3$ d'après l'Équation 51. Notons que la littérature [37-39] indique qu'à partir du précurseur $Nd(NO_3)_3$ cristallin, la réaction de l'Équation 51 se termine vers 830 °C. Dans notre cas, le $NdONO_3$ est issu de la décomposition de $Nd(NO_3)_3$ amorphe, les résultats d'ATD/ATG (cf. Figure 84) montrent que la réaction de l'Équation 51 a lieu à plus basse température dans la gamme [400 °C-530 °C] ce qui signifie que Nd_2O_3 est disponible plus tôt pour réagir avec l'alumine amorphe.

$$2NdONO_3\ amorphe \xrightarrow{[400°C-530°C]} Nd_2O_3 amorphe + 2NO_{2,5\,(g)} \qquad \textit{Équation 51}$$

$$Nd_2O_3 amorphe + Al_2O_3\ amorphe \xrightarrow{\geq 700°C} 2NdAlO_3\ cristallin \qquad \textit{Équation 52}$$

Le processus est similaire dans le cas du calcinat C-30Nd. Une source de Nd_2O_3 supplémentaire provient de la décomposition à 300 °C de la phase cristalline ($Na_2(Nd(NO_3)_5)$) d'après les résultats de DRX *in-situ* (Figure 83). Le domaine de stabilité de $NdAlO_3$ [800 °C – 1100 °C] est plus restreint que dans le cas du calcinat C-10Nd et la cristallisation de $NdAl_5O_7$ est également observée entre 800 °C et 1000 °C (cf. Figure 83). Les pics exothermiques observés en ATD à 824 °C et 893 °C (cf. Figure 84) peuvent être rattachés à la cristallisation de $NdAlO_3$ et $NdAl_5O_7$ dans le calcinat C-30Nd. L'absence de pic dans le cas du calcinat C-10Nd peut s'expliquer par le fait que deux fois moins de $NdAlO_3$ est cristallisé dans cette zone de température d'après les résultats de DRX *in-situ* (cf. Figure 81 et Figure 83).

3.6.2.3. **Aluminates de sodium**

Parmi les données obtenues, les analyses DRX *in-situ* et l'ATD/ATG sont les plus pertinentes pour suivre l'évolution des aluminates de sodium. Contrairement au calcinat C-20Mo, les calcinats enrichis en néodyme ne contiennent pas d'aluminates de sodium en sortie de calcinateur. L'apparition

de phases aluminates de sodium intervient à plus haute température, à partir de 600 °C, quand l'alumine amorphe peut réagir avec le sodium libéré par la dénitration du nitrate de sodium. Les données de DRX *in-situ* indiquent la formation de $NaAlO_2$ à 700 °C pour C-10Nd et 750 °C pour C-30Nd, comme observé précédemment dans le calcinat avec et sans Mo suivant l'Équation 37.

Par ailleurs, les calcinats ont un comportement proche de celui de C-0Mo-0Nd et C-10Mo, avec des évidences dans les mesures ATD/ATG et DRX *in-situ* pour une réaction sans perte de masse formant $NaAl_{11}O_{17}$. La quantité de $NaAlO_2$ passant par un maximum, il est proposé que $NaAl_{11}O_{17}$ soit formé par réaction entre $NaAlO_2$ et Al_2O_3 amorphe selon l'Équation 39.

Par comparaison avec les résultats de DRX *in-situ*, le pic exothermique observé à 1069 °C dans le cas du calcinat C-10Nd et 988 °C pour le C-30Nd peut être rattaché à la cristallisation de $NaAl_{11}O_{17}$ (cf. Figure 84).

D'une façon générale, pour les deux calcinats, il semblerait que la présence de néodyme, quelle que soit sa forme, n'affecte pas la réaction entre $NaNO_3$ et Al_2O_3. Par contre, l'augmentation de la teneur en oxyde de néodyme dans le calcinat cristallise davantage de $NdAlO_3$ et l'aluminium mobilisé dans cette phase contribue à une diminution drastique des teneurs en aluminates de sodium, et plus particulièrement $NaAlO_2$ (cf. Figure 81 et Figure 83). Ce point sera discuté davantage dans la partie 5.

Partie 4 : Etude de calcinats enrichis en MoO_3 et Nd_2O_3

Dans cette partie, l'effet couplé des oxydes de molybdène MoO_3 et de néodyme Nd_2O_3 sur la nature des phases contenues dans le calcinat en sortie de calcinateur et son évolution thermique est étudié à partir des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd contenant de l'oxyde de molybdène en teneur variable (respectivement 10 et 20 % massiques) et une teneur fixe d'oxyde de néodyme (10 % massiques).

4. Caractérisations microstructurales et structurales des calcinats enrichis en MoO_3 et Nd_2O_3

4.1. Caractérisations microstructurales par DRX ex-situ

Les résultats de DRX *ex-situ*, associée à un affinement de type Rietveld, obtenus sur les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd sont présentés sur la Figure 86 et dans le Tableau 34. Dans le calcinat C-10Mo-10Nd, seule la phase $NaNO_3$ est détectée, alors que le calcinat C-20Mo-10Nd contient les phases cristallines $NaNO_3$, $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ et $NaNdMo_2O_8$. La quantification Rietveld témoigne de la présence d'une partie amorphe en quantité importante dans ces deux calcinats. La fraction de $NaNO_3$ est légèrement supérieure dans C-20Mo-10Nd (25 % mass.) par rapport à C-10Mo-10Nd (19 % mass.).

Lorsque les calcinats ont été traités thermiquement une heure à 1000 °C (en 2013), les résultats de DRX (cf. Figure 86 (b) et Tableau 34) mettent en évidence l'absence de $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ et $NaNdMo_2O_8$ au profit des phases Na_2MoO_4 et $NdAlO_3$ quelle que soit la quantité d'oxydes de molybdène et de néodyme dans le calcinat. De plus, comme il a déjà été observé dans le cas des calcinats enrichis en MoO_3 et en Nd_2O_3 étudiés précédemment, les phases d'amorphe et de nitrate de sodium, initialement détectées en grande quantité dans les calcinats non traités thermiquement, diminuent ou se décomposent complètement (cas du $NaNO_3$) au profit des phases aluminates de sodium ($NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$ et $NaAl_{11}O_{17}$).

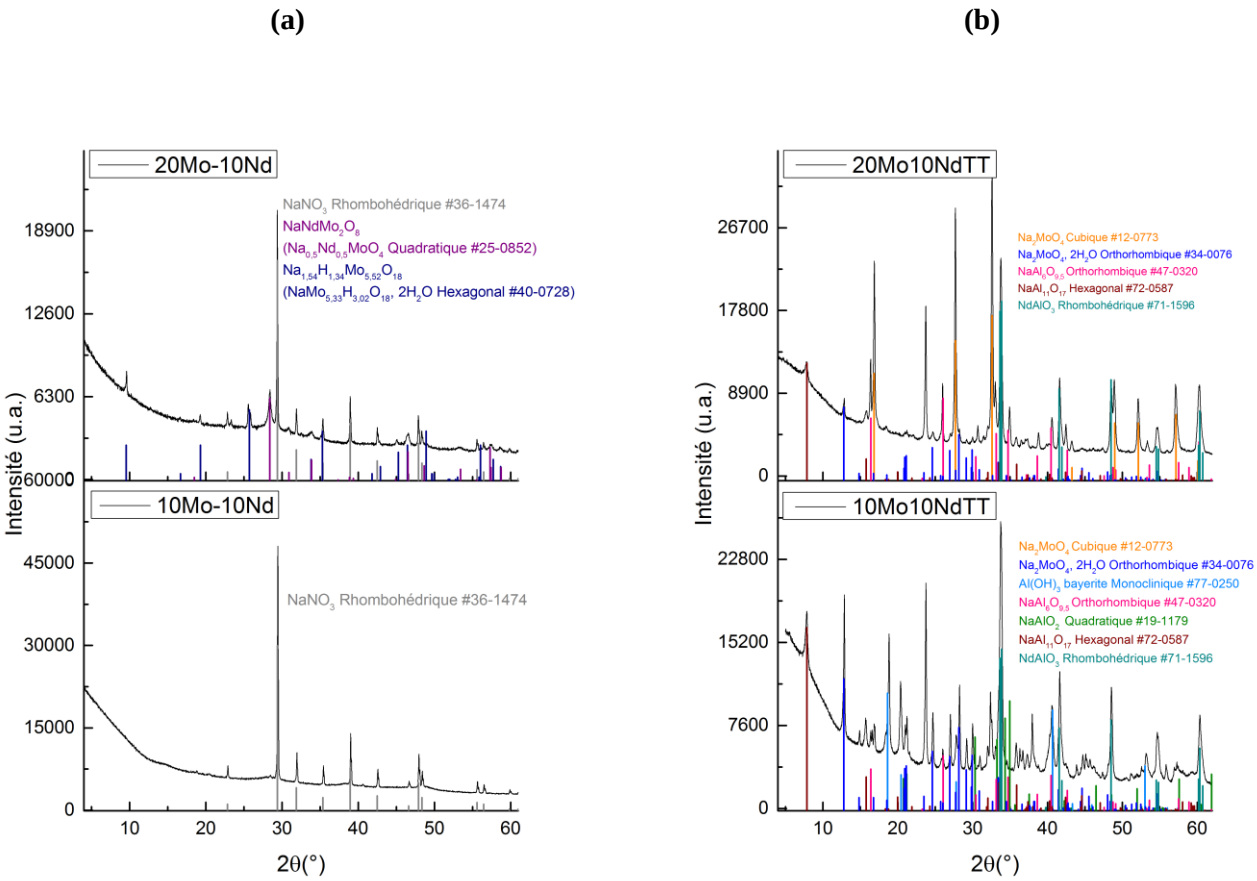


Figure 86 : Diffractogrammes de Rayons X des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd (a) avant traitement thermique et (b) après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

Tableau 34 : Phases observées dans les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd et fractions massiques associées déterminées par affinement Rietveld.

Phases	**Structure et ref. PDF**	**C-10Mo-10Nd**	**C-20Mo-10Nd**	**C-10Mo-10NdTT**	**C-20Mo-10NdTT**
$NaNO_3$	rhomboédrique (36-1474)	19,02 ± 0,33	25,24 ± 0,26	-	-
$Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$	Non référencé dans cette base	-	1,84 ± 0,34	-	-
$NaNdMo_2O_8$	Non référencé dans cette base	-	4,58 ± 0,08	-	-
Na_2MoO_4	cubique (12-0773)	-	-	6,65 ± 0,06	24,78 ± 0,15
Na_2MoO_4, $2H_2O$	orthorhombique (34-0076)	-	-	1,56 ± 0,07	3,20 ± 0,10
$NdAlO_3$	rhomboédrique (71-1596)	-	-	7,67 ± 0,07	10,72 ± 0,07
$NaAlO_2$	quadratique (19-1179)	-	-	1,91 ± 0,31	-
$NaAl_6O_{9,5}$	orthorhombique (47-0320)	-	-	2,11 ± 0,17	30,10 ± 0,33
$NaAl_{11}O_{17}$	hexagonal (72-0587)	-	-	7,54 ± 0,11	12,37 ± 0,27
$Al(OH)_3$ bayerite	monoclinique (77-0250)	-	-	17,45 ± 0,19	-
Amorphe		80,98 ± 3,40	68,34 ± 2,80	55,11 ± 3,00	18,83 ± 1,50

4.2. Caractérisations structurales par RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al

Les spectres RMN MAS des noyaux ^{23}Na et ^{27}Al réalisées sur les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd sont représentés respectivement sur la Figure 87 et Figure 88. Les résultats confirment la présence de $NaNO_3$ cristallin et Al_2O_3 amorphe dans les deux calcinats et l'absence de Na_2MoO_4. Toutefois, les résultats de RMN MAS ^{23}Na pour le calcinat C-20Mo-10Nd ne révèlent aucun autre pic qui pourrait correspondre à $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ et $NaNdMo_2O_8$ mis en évidence par DRX en faible quantité (1,84 et 4,58 % mass.).

Lorsque les calcinats ont été traités thermiquement une heure à 1000 °C, l'absence de nitrate de sodium est mise en évidence. Conformément aux résultats de DRX, les spectres de RMN MAS ^{23}Na montrent que Na_2MoO_4 s'est formé dans les deux calcinats. Comme pour les calcinats enrichis en néodyme seul, les résultats de RMN ^{27}Al ne montrent pas d'évidence pour la présence de $NdAlO_3$ détecté par DRX dans les deux calcinats. Les résultats de RMN MAS ^{27}Al sont compatibles avec la présence d'alumine amorphe dans les deux calcinats. Contrairement aux résultats de DRX, la phase $Al(OH)_3$ est observée dans le calcinat C-20Mo-10NdTT mais pas pour le calcinat C-10Mo-10NdTT. Ces différences traduisent des stades différents d'hydratation lors de la caractérisation des calcinats en DRX et RMN. De plus, l'ensemble des résultats indique que des phases aluminates de sodium se sont formées dans les deux calcinats à savoir $NaAlO_2$ (cas du C-10Mo-10Nd), $NaAl_6O_{9,5}$ et $NaAl_{11}O_{17}$ (en limite de détection pour la RMN ^{23}Na). Un pic non attribué est également présent à 78 ppm pour le C-20Mo-10NdTT en RMN ^{27}Al. Proche du pic caractéristique du $NaAlO_2$, il ne correspond pas à cette phase qui n'est d'ailleurs pas mise en évidence par DRX.

Le Tableau 35 récapitule les phases détectées par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al dans les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

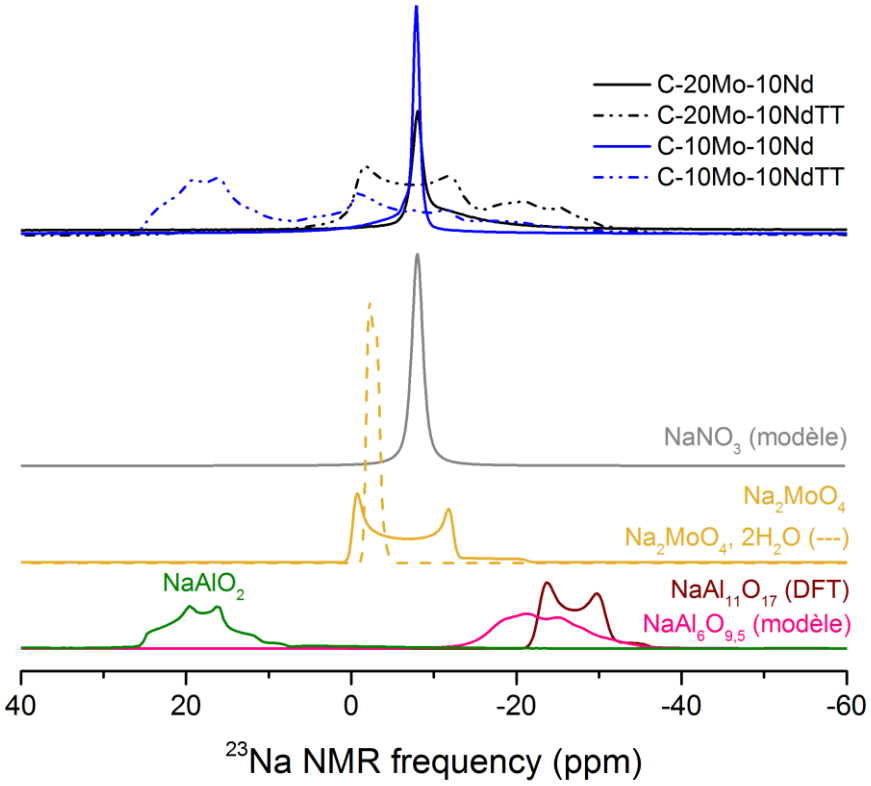


Figure 87 : Spectres acquis par RMN MAS ^{23}Na des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

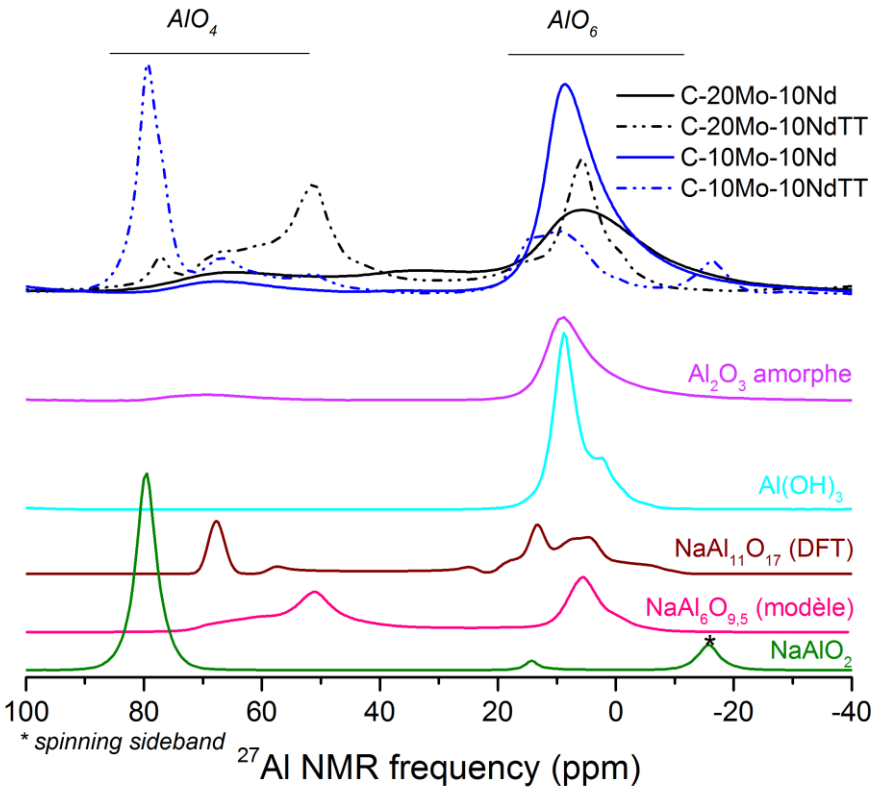


Figure 88 : Spectres acquis par RMN MAS ^{27}Al des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd avant traitement thermique et après un traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C et spectres réels ou modélisés des phases pures.

Tableau 35 : Récapitulatif des phases détectées par RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al dans les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd avant et après traitement thermique (TT) à 1000 °C.

	C-10Mo-10Nd	**C-10Mo-10NdTT**	**C-20Mo-10Nd**	**C-20Mo-10NdTT**
RMN ^{23}Na	$NaNO_3$	Na_2MoO_4 $NaAlO_2$	$NaNO_3$	Na_2MoO_4 $NaAl_6O_{9,5}$
RMN ^{27}Al	Al_2O_3 amorphe	Al_2O_3 amorphe $NaAlO_2$ $NaAl_6O_{9,5}$ $NaAl_{11}O_{17}$	Al_2O_3 amorphe	Al_2O_3 amorphe $Al(OH)_3$ $NaAl_6O_{9,5}$ $NaAl_{11}O_{17}$

4.3. Analyse DRX in-situ des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd

4.3.1. Cas du calcinat C-10Mo-10Nd

Une expérience de DRX *in-situ* a été réalisée sur le calcinat C-10Mo-10Nd entre 30 °C et 1100 °C. Des diffractogrammes sont acquis lors de paliers isothermes d'une heure pour chaque température avec une rampe de 30 °C/min entre chaque température (cf. Figure 89) puis affinés (cf. Figure 90). Les résultats montrent que le calcinat C-10Mo-10Nd contient du $NaNO_3$ cristallin qui devient liquide au-dessus de 300 °C. A plus haute température, les cristallisations de $NaAlO_2$, $NdAlO_3$ et $NaAl_{11}O_{17}$ sont observées respectivement à 700 °C, 900 °C et 1100 °C. Les phases observées à 1000 °C diffèrent de celles mises en évidence précédemment par DRX *ex-situ*, à la fois vis à vis des proportions, en raison du caractère hydraté de l'échantillon C-10Mo-10NdTT au moment de l'analyse *ex-situ* (cf. Tableau 34) et aussi vis-à-vis de la présence de $NaAl_6O_{9,5}$ en *ex-situ*. Il faut aussi tenir compte du fait que l'expérience de DRX *in-situ* ne permette pas de quantifier le Na_2MoO_4 à 1000 °C puisque celui-ci est liquide.

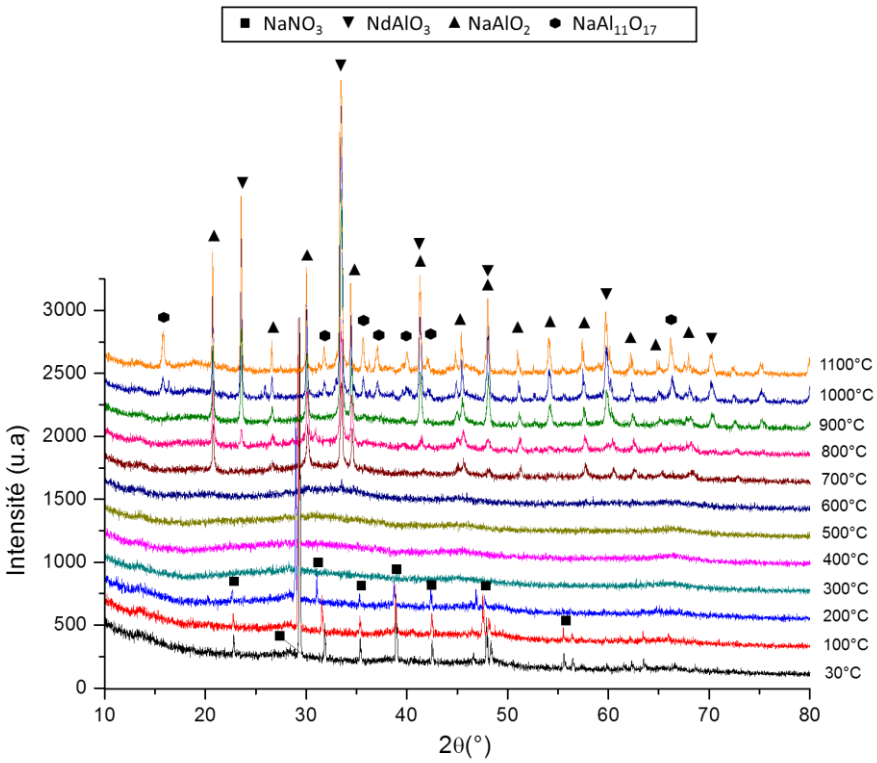


Figure 89 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du calcinat C-10Mo-10Nd.

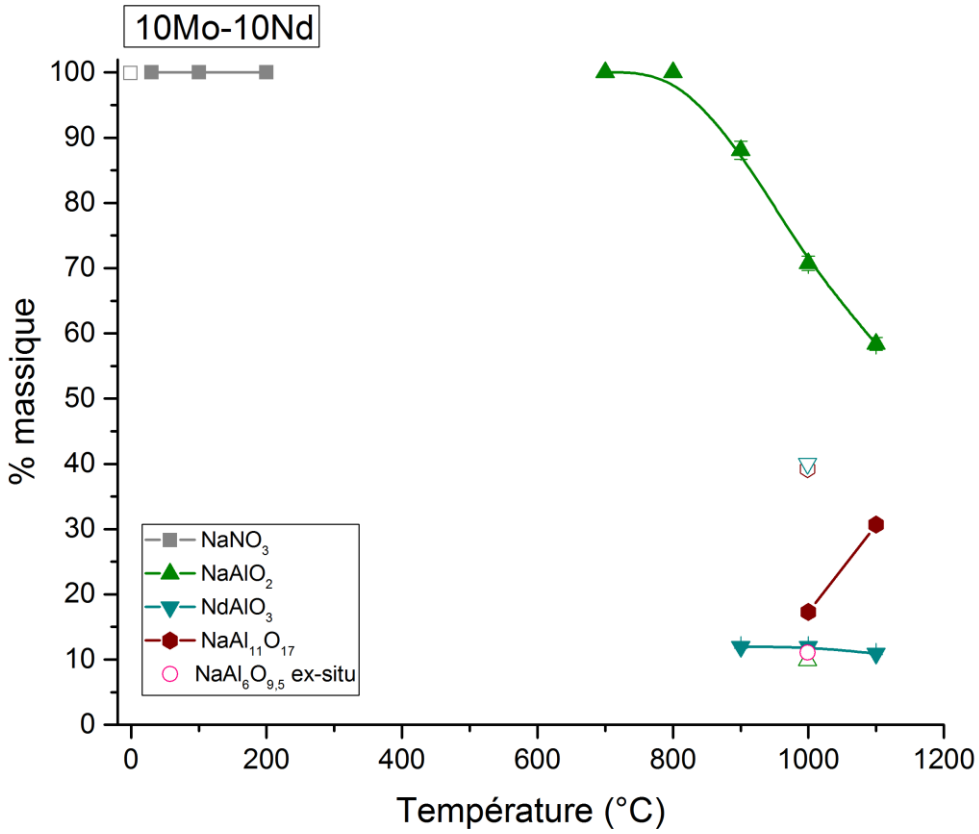


Figure 90 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-10Mo-10Nd (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe). Les symboles évidés correspondent aux quantifications renormalisées sans amorphe, $Al(OH)_3$, Na_2MoO_4 anhydre et hydraté, obtenues par DRX ex-situ à la température ambiante et à 1000 °C.

4.3.2. Cas du calcinat C-20Mo-10Nd

De la même façon, des diffractogrammes de DRX *in-situ* sont acquis sur le calcinat C-20Mo-10Nd (cf. Figure 91) puis affinés (Figure 92). Les résultats montrent qu'à température ambiante le calcinat est constitué de $NaNO_3$, $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ et $NaNdMo_2O_8$. Les résultats montrent que ce calcinat initie ses transformations à partir de 300 °C avec la fusion de $NaNO_3$. A cette même température, la disparition du pic de $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ traduit sa décomposition. L'intensité du pic de $NaNdMo_2O_8$ augmente jusqu'à 500 °C, diminue à 600 °C et disparaît à 700 °C indiquant sa décomposition. A partir de 800 °C, la cristallisation de $NaAl_6O_{9,5}$ est observée ainsi que celle de $NdAlO_3$ à 900 °C. Outre le Na_2MoO_4 non quantifiable à 1000 °C en DRX *in-situ* car liquide, les résultats de quantification à 1000 °C sont similaires à ceux précédemment obtenus par DRX *ex-situ*

pour la phase $NdAlO_3$ mais la proportion de $NaAl_6O_{9,5}$ diffère de par la présence de $NaAl_{11}O_{17}$ en *ex-situ*.

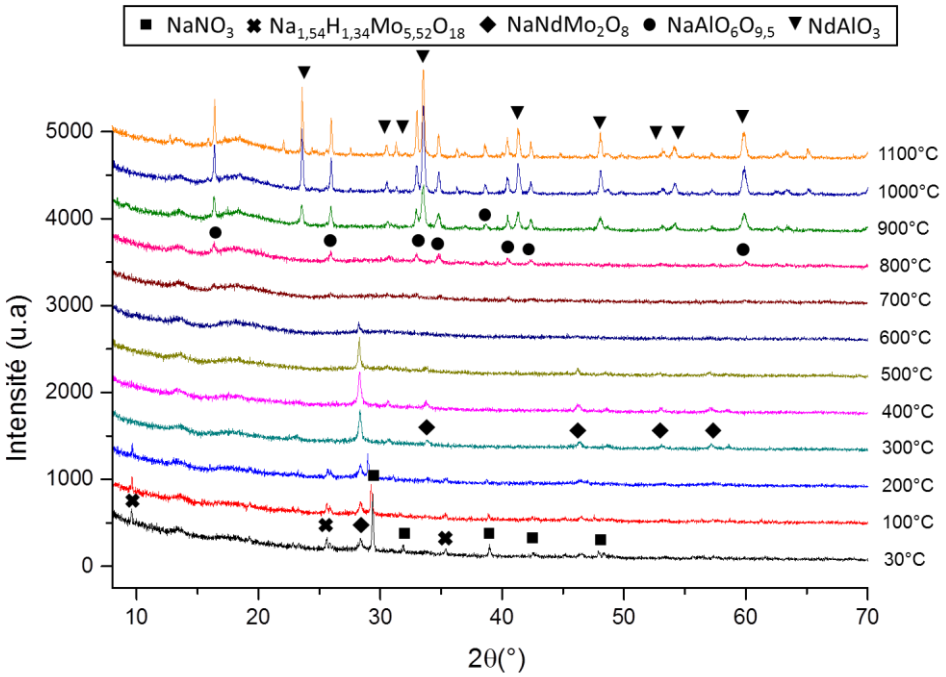


Figure 91 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du calcinat C-20Mo-10Nd.

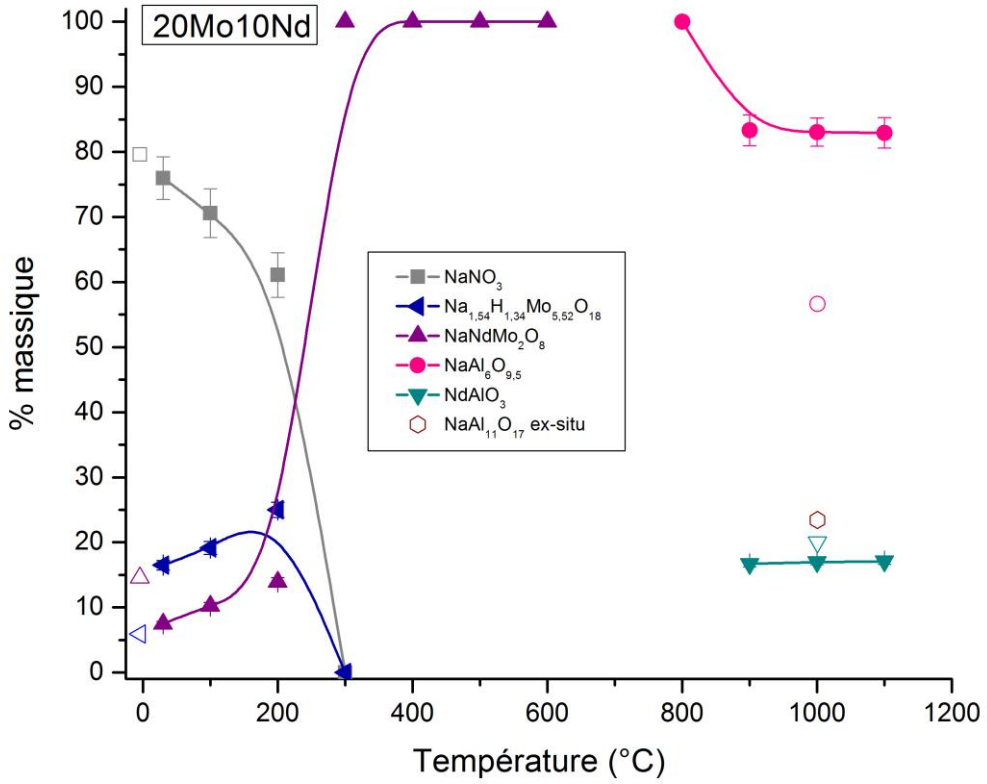


Figure 92 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-20Mo-10Nd (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe). Les symboles évidés correspondent aux quantifications renormalisées sans amorphe ni $Al(OH)_3$ obtenues obtenues par DRX ex-situ à la température ambiante et à 1000 °C.

4.4. Analyses thermique et massique (ATD/ATG) des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) des calcinats mixtes C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd de la température ambiante jusqu'à 1200 °C met en évidence plusieurs phénomènes illustrés dans la Figure 93 et résumés avec leurs interprétations dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Phénomènes endothermiques observés par ATD/ATG lors d'une élévation de température des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd.

Température °C caractéristique ATD (flux thermique)	Température °C caractéristique ATG (perte de masse)	Processus	Référence
	Cas de C-10Mo-10Nd		
133	129	Déshydratation H_2O	
262	262	Non attribué	
308	Aucune perte de masse associée	Fusion $NaNO_3$	[4], [1]
374	358	Décomposition de $H_3PMo_{12}O_{40}$	[28]
642	644	Dénitration $NaNO_3$	[1]
	Cas de C-20Mo-10Nd		
129	119	Déshydratation H_2O	
-	252	Décomposition de $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$	
311	Aucune perte de masse associée	Fusion $NaNO_3$	[4], [1]
367	349	Décomposition de $H_3PMo_{12}O_{40}$	[28]
633	622	Dénitration $NaNO_3$	[1]

- ✓ Autour de 130 °C, un premier pic endothermique est associé à une perte de masse. Il correspond à la perte en eau des calcinats.
- ✓ A 250 °C, une perte de masse est mise en évidence dans le calcinat C-20Mo-10Nd. A la lumière des résultats de DRX *in-situ*, il est possible d'attribuer cette perte de masse à la décomposition de $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ associée à une perte d'eau.
- ✓ A 260 °C, une faible perte de masse est observée dans le calcinat C-10Mo-10Nd. La DRX *in-situ* ne permet pas de l'attribuer à une réaction rattachée à une phase cristalline. Elle pourrait correspondre à celle d'une phase amorphe mineure.
- ✓ Autour de 310 °C, un pic endothermique est observé dans les calcinats sans perte de masse associée. Comme dans le cas des calcinats avec et sans Mo ou Nd étudiés précédemment, ce pic est interprété comme le résultat de la fusion du $NaNO_3$ présent dans le calcinat après calcination.
- ✓ Autour de 350 °C, une perte de masse est mise en évidence dans les deux calcinats. Par analogie avec le calcinat C-10Mo, elle est attribuée à la décomposition de l'acide phosphomolybdique.
- ✓ Aux températures plus élevées (entre 400 °C et 800 °C), le principal pic endothermique observé est associé à une perte de masse importante, comme constaté précédemment dans les

compositions avec et sans Mo ou Nd. Par analogie, ce pic correspond à la dénitration de $NaNO_3$.

- ✓ Aux températures supérieures à 700 °C, aucune perte de masse n'est observée. Pour les flux de chaleur, aucun pic n'est visible pour le calcinat C-20Mo-10Nd dans cette gamme de température, alors que pour le calcinat C-10Mo-10Nd des pics exothermiques sont présents à 762 °C et 1044 °C. Au vu des résultats de DRX *in-situ*, ils sont attribués respectivement à la cristallisation de $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$.

Tableau 37 : Pertes de masse observées en ATG pour les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd

Calcinat	Température	Phénomène	Perte de masse ATG (%)
C-10Mo-10Nd	25-300 °C	Déshydratation	17,94
	300-430 °C	Décomposition de $H_3PMo_{12}O_{40}$	4,85
	430-785 °C	Dénitration de $NaNO_3$	17,12
	785-1000 °C	Cristallisation	0,04
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**39,95**
C-20Mo-10Nd	25-220 °C	Déshydratation	9,15
	220-300 °C	Décomposition de $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$	4,00
	300-400 °C	Décomposition de $H_3PMo_{12}O_{40}$	5,60
	400-800 °C	Dénitration de $NaNO_3$	14,77
	800-1000 °C	Cristallisation	0,21
Total	**25-1000 °C**	**Tous**	**33,73**

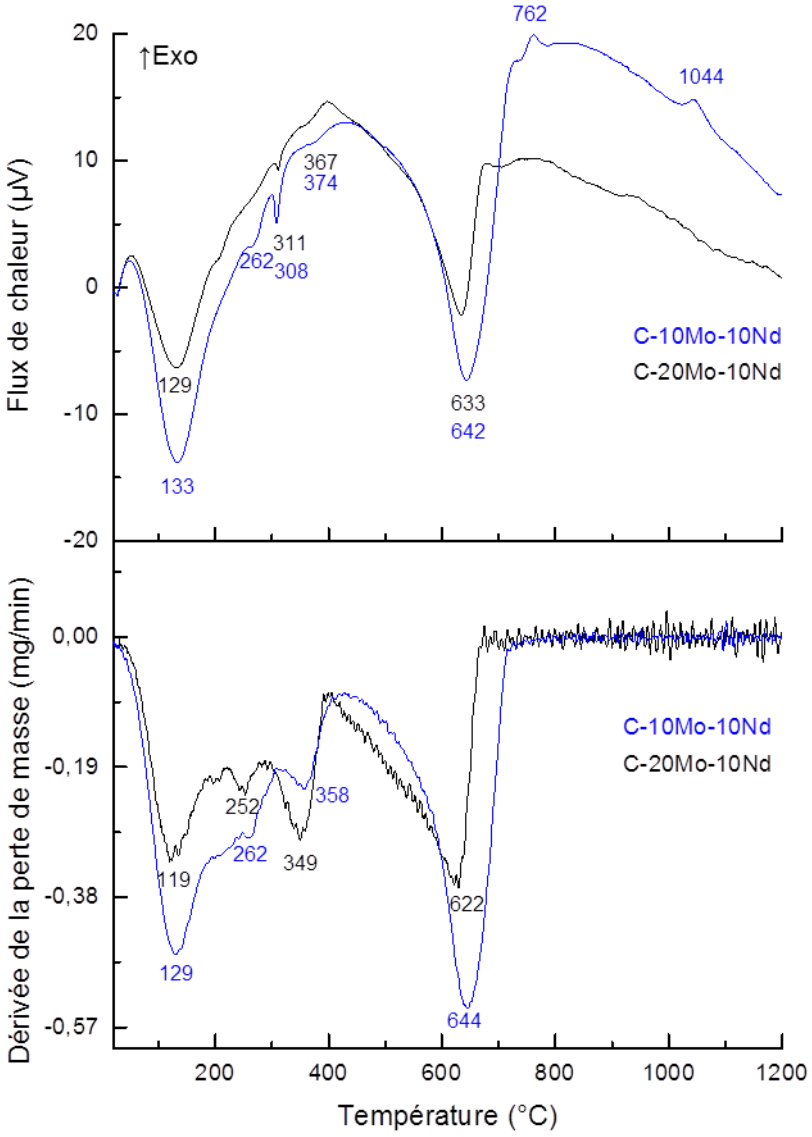


Figure 93 : Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd.

4.5. Analyses chimiques et bilans massiques

4.5.1. ICP-AES

4.5.1.1. Cas du calcinat C-20Mo-10Nd

Les résultats de l'analyse chimique par ICP AES effectuée sur le calcinat C-20Mo-10Nd (synthétisé en 2010 par Monteiro [19] et analysé ici en 2013) montrent que la composition mesurée est proche de la composition nominale vis-à-vis des rapports massiques entre composés (cf. Tableau 38).

4.5.1.2. Cas du calcinat C-10Mo-10Nd

Aucune analyse chimique n'a été réalisée sur le calcinat C-10Mo-10Nd. A la lumière du résultat obtenu sur le calcinat C-20Mo-10Nd, nous considérons que les concentrations en Na_2O, Al_2O_3, MoO_3 et Nd_2O_3 sont nominales. Comme pour le calcinat C-10Mo étudié précédemment, nous faisons l'hypothèse que la teneur en P_2O_5 est comprise entre une valeur maximale (P_2O_{5max}) ne considérant aucune volatilisation dans le calcinateur et une valeur basse ($P_2O_{5\ min}$) estimée comme la moitié de celle mesurée dans le calcinat C-20Mo-10Nd (cf. Tableau 38). Ces deux cas extrêmes seront considérés pour le calcul par bilan massique de la composition de la phase amorphe décrite plus loin.

4.5.2. Pertes de masse et les quantités de NO_3, H_2O et P_2O_5

4.5.2.1. Cas du calcinat C-20Mo-10Nd

Nous remarquons tout d'abord que la perte au feu pour cet échantillon (37,58 % mass.) est supérieure à la perte de masse totale déterminée par ATG (33,73 % mass.). Une analyse par chromatographie ionique permet de mesurer le pourcentage massique de NO_3 ionique du calcinat C-20Mo-10Nd. Cette mesure (17,50 % mass. NO_3) correspond à une perte de masse théorique de 15,20 % mass. en $NO_{2,5}$, similaire à la perte de masse (14,77 %) observée par ATG entre 400 °C et 800 °C attribuée à la dénitration de $NaNO_3$. Ceci apporte une preuve qu'aucune autre dénitration, autre que celle de $NaNO_3$, n'a lieu dans le calcinat lors de son élévation en température. Les pertes de masse observées en dessous de 400 °C en ATG (cf. Figure 93) sont donc uniquement liées à une perte d'eau et/ou d'oxyde de phosphore et représentent un total de 18,75 % mass.

4.5.2.2. Cas du calcinat C-10Mo-10Nd

Aucune mesure du taux de nitrates par chromatographie ionique n'a été réalisée pour le calcinat C-10Mo-10Nd. La similitude des courbes ATD/ATG de C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd (cf. Figure 93) permet d'extrapoler le pourcentage de $NO_{2,5}$ contenu dans C-10Mo-10Nd à partir de la perte de masse déterminée par ATG liée au phénomène de dénitration entre 430 °C et 785 °C (17,12 %

mass.). De la même façon que pour C-20Mo-10Nd, les pertes de masse en dessous de 430 °C sont rattachées à des pertes d'eau ou d'oxyde de phosphore et représentent 22,79 % massiques.

Tableau 38 : Compositions (% massiques) des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd mesurées par analyses ICP, chromatographie ionique et expérience de perte au feu. L'incertitude sur les résultats d'ICP est inférieure à 10 % et celle sur les résultats de chromatographie ionique est inférieure à 15 %.

Résultats d'expériences	**%Al_2O_3**	**%Na_2O**	**%MoO_3**	**%Nd_2O_3**	**%P_2O_5**	**%NO_3 (%$NO_{2,5}$)**	**Total Volatiles**
Composition (nominale)	60,00	20,00	10,00	10,00			
Composition (ICP)*	[59,03-59,77]	[19,68-19,92]	[9,84-9,96]	[9,84-9,96]	[1,62-0,38]		
Taux de nitrates (chromatographie ionique)						Non mesuré	
Perte au feu à 1000 °C (four annexe)							Non mesurée
Composition (nominale)	56,00	14,00	20,00	10,00			
Composition (ICP)	58,90	12,53	18,12	9,68	0,77		
Taux de nitrates (chromatographie ionique)						17,50 (15,20)	
Perte au feu à 1000 °C (four annexe)							%H_2O+$NO_{2,5}$ =37,58

* extrapolée à partir des résultats obtenus sur le calcinat C-20Mo-10Nd et calculée sur la base [P_2O_5 max-P_2O_5 min]

4.5.3. Compositions des phases amorphes

Les Annexe 2F et Annexe 2G récapitulent les données expérimentales ainsi que les résultats des calculs réalisés par bilan massique. Le calcul de la composition de la phase amorphe des calcinats (cf. Tableau 39) montrent qu'ils contiennent majoritairement de l'aluminium en sortie de calcinateur. Comme précédemment pour le calcinat C-10Mo, les quantités importantes de MoO_3, associées à H_2O et P_2O_5, dénotent également la présence d'acide phosphomolybdique non-réagi dans les calcinats. La phase amorphe du calcinat C-10Mo-10Nd contient également une teneur significative en sodium qui peut être rattachée à l'intégralité de l'azote. En effet, la perte de masse liée à la dénitration de $NaNO_3$ observée par ATG entre 400 °C et 800 °C (17,12 % mass.) ne peut être uniquement expliquée par le pourcentage de $NO_{2,5}$ (12,09 % mass.) issu de l'affinement Rietveld de $NaNO_3$ cristallin ce qui souligne la présence de NO_3 dans l'amorphe. Pour le calcinat C-20Mo-10Nd, des teneurs négatives en Na_2O et en $NO_{2,5}$ sont calculées dans la phase amorphe, témoignant que la limite des incertitudes des différents moyens de caractérisation mis en œuvre est atteinte. Ceci permet toutefois d'affirmer que le calcinat C-20Mo-10Nd ne contient pas de $NaNO_3$ amorphe ni d'azote en excès. Les calcinats contiennent aussi du néodyme dont la nature est discutée plus loin. Comme pour le calcinat C-10MoTT, l'état très avancé d'hydratation du calcinat C-10Mo-10NdTT indique des changements

importants par rapport à l'état à haute température en DRX *in-situ*. Toutefois, il semble que la phase amorphe contienne encore une quantité non négligeable de molybdène et de néodyme en plus de l'aluminium et du sodium. La valeur négative en MoO_3 calculée dans l'amorphe du calcinat C-20Mo-10NdTT montre que la limite des incertitudes de mesures est atteinte. Néanmoins, comme pour le calcinat C-20MoTT, ce calcinat est très riche en aluminium.

Tableau 39 : Composition de la partie amorphe des calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd avant et après traitement thermique (TT) d'une heure à 1000 °C.

		C-10Mo-10Nd*	C-10Mo-10NdTT*	C-20Mo-10Nd	C-20Mo-10NdTT
% massique	**Al_2O_3**	44,38	59,50	57,11	94,48
	Na_2O	6,16	27,41	-1,89	4,30
	MoO_3	7,40	6,83	11,11	-6,57
	Nd_2O_3	7,40	6,26	7,07	7,79
	$NO_{2,5}$	6,26	-	-1,20	-
	H_2O	27,65	-	27,06	-
	P_2O_5	0,75	-	0,74	-
moles	**Al**	0,87	1,17	1,12	1,85
	Na	0,20	0,88	-0,06	0,14
	Mo	0,05	0,09	0,08	-0,05
	Nd	0,04	0,04	0,04	0,05
	N	0,12	-	-0,02	-
	H	3,07	-	3,00	-
	P	0,01	-	0,01	-

*calculée sur la base de [P_2O_5 max, P_2O_5 min] puis moyennée

4.6. Discussion

4.6.1. Réactions dans le calcinateur (25-450 °C)

4.6.1.1. Réactivité de l'acide phosphomolybdique

Lorsque la solution à calciner contient à la fois de l'acide phosphomolybdique et du nitrate de néodyme, et ce dans les proportions 20% mass. MoO_3 et 10% mass. Nd_2O_3 (calcinat C-20Mo-10Nd), il est observé un début de dénitration de $NaNO_3$ et de décomposition de l'acide phosphomolybdique mise en évidence par DRX avec la cristallisation en faible proportion (1,84 % mass.) d'une forme de molybdate de sodium hydraté ($Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$) (cf. Figure 86 (a)). La cristallisation d'une phase

mixte $NaNdMo_2O_8$ (cf. Figure 86 (a)) en faible quantité (4,58 % mass.) souligne également une réaction entre le nitrate de sodium, l'acide phosphomolybdique et le nitrate de néodyme. Le sodium étant mobilisé dans cette phase cristalline et dans $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$, la cristallisation de $NaAl_6O_{9,5}$ ou d'un autre type d'aluminate de sodium n'est plus observée.

Si le calcinat mixte ne contient que 10% mass. en oxyde de molybdène (cas du calcinat C-10Mo-10Nd), alors aucune phase cristalline autre que $NaNO_3$ n'est détectée en sortie de calcinateur. Comme pour le calcinat contenant uniquement du molybdène (C-10Mo), le nitrate de sodium ne réagit ni avec l'acide phosphomolybdique ni avec l'alumine amorphe. Et comme pour le calcinat contenant uniquement du néodyme (C-10Nd), le nitrate de sodium ne réagit pas avec le nitrate de néodyme. De plus, l'acide phosphomolybdique est présent en trop faible quantité pour réagir avec le nitrate de néodyme.

4.6.1.2. **Décomposition du nitrate de néodyme**

La comparaison entre la perte de masse du calcinat C-20Mo-10Nd observée par ATG (14,77 % mass.) dans la gamme [400 °C-800°C] où la dénitration de $NaNO_3$ est attendue et le calcul de la quantité de $NO_{2,5}$ (16,04 % mass.) rattachée à la phase $NaNO_3$ quantifiée par affinement Rietveld confirment qu'aucune autre dénitration, autre que celle de $NaNO_3$, n'a lieu dans le calcinat. Les pertes de masse en dessous de 400 °C ne sont donc pas liées à des phénomènes de dénitration. Le même raisonnement peut être fait sur le calcinat C-10Mo-10Nd dont les courbes ATD/ATG sont similaires à celles de C-20Mo-10Nd en dessous de 400 °C (cf. Figure 93).

Or, nous avons vu précédemment, que c'est précisément en dessous de 400 °C qu'à lieu la décomposition de $Nd(NO_3)_3$ (cf. Équation 48) et légèrement au-dessus de cette température qu'à lieu celle de $NdONO_3$ (cf. Équation 51). Aucun phénomène endothermique pouvant correspondre à ces décompositions n'est mis en évidence sur les courbes ATD/ATG des deux calcinats (cf. Figure 93). Ceci prouve que la présence d'acide phosphomolybdique a contribué, pour les deux compositions, à décomposer complètement le nitrate de néodyme $Nd(NO_3)_3$, $6H_2O$ et à abaisser la température de décomposition de $NdONO_3$ dans le calcinateur et que les Équation 48 et Équation 51 sont complètes. Le néodyme contenu dans la phase amorphe (cf. Tableau 39) est donc présent sous forme de Nd_2O_3.

4.6.2. Transformations en température (25-1200 °C)

4.6.2.1. **Molybdates**

Comme précédemment pour le calcinat C-10Mo, le pic endothermique associé à une perte de masse maximale à 350 °C (cf. Figure 93) peut être attribué, pour les deux compositions de calcinats, à la décomposition de l'acide phosphomolybdique selon l'Équation 42. L'oxyde de molybdène issu de

cette décomposition forme du Na_2MoO_4 par réaction avec le sodium libéré lors de la dénitration de $NaNO_3$ entre 400 °C et 800 °C d'après l'Équation 43. Pour le calcinat C-20Mo-10Nd, du MoO_3 supplémentaire est disponible à partir des décompositions de $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ entre 300 °C et 400 °C et $NaNdMo_2O_8$ entre 600 °C et 700 °C mises en évidence par DRX *in-situ* (cf. Figure 92) selon l'Équation 53 .

$$NaNdMo_2O_{8(s)} \xrightarrow{700°C} \frac{1}{2}Na_2O + 2MoO_{3(s)} + \frac{1}{2}Nd_2O_{3(s)} \qquad \textit{Équation 53}$$

Liquide à haute température, le Na_2MoO_4 est détectée sous forme α-cubique après refroidissement par DRX *ex-situ* sur les calcinats traités thermiquement à 1000 °C (cf. Figure 86(b)). La quantité totale de Na_2MoO_4 (anhydre et hydratée) présente à l'état final à 1000 °C dans le calcinat C-20Mo-10NdTT (27,28 % mass.) est similaire à celle quantifiée dans le calcinat C-20MoTT (26,41 % mass.). En revanche, elle est moitié moins dans le calcinat C-10Mo-10NdTT (8,21 % mass.) que dans le calcinat C-10Mo (16,24 % mass.). Ceci s'explique par le fait que du molybdène soit présent sous forme amorphe dans le calcinat C-10Mo-10NdTT. A teneur égale, le néodyme limite donc la cristallisation de Na_2MoO_4 lorsque l'acide phosphomolybdique est présent initialement en faible quantité dans la solution.

4.6.2.2. **Aluminates de néodyme**

Les résultats de DRX *in-situ* (cf. Figure 90 et Figure 92) montrent que la cristallisation de $NdAlO_3$ est observée à 900 °C dans les calcinats C-10Mo-10Nd et C-20Mo-10Nd. Comme précédemment pour les calcinats enrichis en néodyme seul, le $NdAlO_3$ est formé par réaction entre Nd_2O_3 amorphe (présent cette fois ci directement en sortie de calcinateur dans les calcinats) et l'alumine amorphe selon l'Équation 52. Pour le calcinat C-20Mo-10Nd, du néodyme supplémentaire est disponible suite à la décomposition entre 600 °C et 700 °C du composé $NaNdMo_2O_8$ selon l'Équation 53 mise en évidence par DRX *in-situ*. En outre, le domaine de stabilité de $NdAlO_3$ dans les calcinats mixtes [900 °C-1000°C] est plus restreint que dans le calcinat C-10Nd [700 °C-1000 °C]. La quantité de $NdAlO_3$ cristallisée dans le calcinat C-10Mo-10NdTT (7,67 % mass.) est similaire à celle du calcinat C-10NdTT (8,21 % mass.). En revanche, elle est légèrement plus élevée dans le calcinat C-20Mo-10NdTT (10,72 % mass.). Cette différence s'explique par la présence d'un faible pourcentage de néodyme dans l'amorphe du calcinat C-10Mo-10NdTT.

4.6.2.3. **Aluminates de sodium**

Le mécanisme de formation des phases aluminates de sodium a déjà été décrit précédemment. Ce que l'on peut noter ici c'est que contrairement au calcinat C-20Mo, le calcinat C-20Mo-10Nd ne

contient pas d'aluminates de sodium en sortie de calcinateur. Le $NaAl_6O_{9,5}$ cristallise à 800 °C d'après les résultats de DRX *in-situ* (cf. Figure 92). La cristallisation de $NaAlO_2$ n'est pas observée. Pour le calcinat C-10Mo-10Nd, les données de DRX *in-situ* (cf. Figure 90) indiquent la formation de $NaAlO_2$ à 700 °C et de $NaAl_{11}O_{17}$ à 1000 °C. Comme précédemment, la différence entre les résultats de DRX *in-situ* et *ex-situ* à 1000 °C vis-à-vis de la nature des phases aluminates de sodium ($NaAl_6O_{9,5}$ observé dans C-10Mo-10NdTT et $NaAl_{11}O_{17}$ dans C-20Mo-10NdTT en *ex-situ*) peut s'expliquer par les différences de rampes en température appliquées lors des expérimentations et, dans le cas du C-10Mo-10NdTT, par son état d'hydratation avancé. L'effet du molybdène et du néodyme sur la stœchiométrie des phases aluminates de sodium est davantage discuté dans la partie 5.

Partie 5 : Discussion générale

5. Discussion générale

5.1. Effets de Mo, Nd et Mo-Nd dans le calcinateur

En l'absence de molybdène et/ou néodyme dans la solution à calciner, la température maximale atteinte dans le calcinateur (450 °C) ne permet pas de décomposer le nitrate de sodium $NaNO_3$ [1] comme l'ont montré les résultats de DRX *in-situ* et *ex-situ* et de RMN MAS ^{23}Na. En revanche, le nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$ est complètement dénitré après calcination et sa décomposition conduit à la formation d'alumine amorphe entre 200 °C et 400 °C [1],[8] comme il a été mis en évidence par RMN MAS ^{27}Al. Ce dernier point est toujours vérifié y compris dans les calcinats contenant MoO_3 et/ou Nd_2O_3.

Dans des calcinats appartenant au système Na_2O-Al_2O_3, il n'y a pas de réaction entre le nitrate de sodium liquide à 307 °C [4] et l'alumine amorphe solide au sein du calcinateur (i.e. pas de formation d'aluminates de sodium).

Lorsque la solution à calciner contient de l'acide phosphomolybdique, et ce dans des proportions suffisantes (20 % mass. MoO_3), une dénitration partielle de $NaNO_3$ est observée lors de la calcination et le sodium libéré contribue à la formation de phases cristallines ($NaAl_6O_{9,5}$ et Na_2MoO_4) au sein même du calcinateur comme mis en évidence par DRX *ex-situ*. Plus précisément, le MoO_3 libéré par la décomposition de l'acide phosphomolybdique selon l'Équation 42 réagit avec le nitrate de sodium selon l'Équation 43 pour former Na_2MoO_4. Nous avons en effet montré que cette réaction est plus favorable thermodynamiquement que la dénitration de $NaNO_3$ seul (cf. Figure 72). Un calcul molaire montre que le mécanisme de formation de Na_2MoO_4 et de $NaAl_6O_{9,5}$ dans le calcinateur est cohérent avec la réaction donnée par l'Équation 54 :

$$MoO_{3(l)} + 3Al_2O_{3(s)} + 3NaNO_{3(l)} \rightarrow Na_2MoO_{4(s)} + NaAl_6O_{9,5(s)} + 3NO_{2,5(g)} \quad \textit{Équation 54}$$

En revanche, une proportion plus faible en oxyde de molybdène (10 % mass.) dans la solution à calciner ne suffit pas à initier la dénitration de $NaNO_3$ qui, par conséquent, ne réagit ni avec l'acide phosphomolybdique ni avec l'alumine amorphe. La Figure 97 montre encore un pourcentage non négligeable de MoO_3 (8 % mass.) dans la phase amorphe en sortie de calcinateur. A l'instar des travaux de Grynberg [33], on peut faire l'hypothèse qu'en raison de la dispersion des réactifs au sein du calcinateur, les grains de $NaNO_3$ n'ont pas été en contact avec l'acide phosphomolybdique présent en trop faible quantité.

De façon générale, on montre qu'une quantité croissante en oxyde de molybdène dans la solution à calciner diminue la proportion de phase amorphe en sortie de calcinateur (cf. Figure 96) car l'aluminium est mobilisé pour former $NaAl_6O_{9,5}$.

La décomposition de l'acide phosphomolybdique dans le calcinateur favorise la dénitration du nitrate de sodium pour former du molybdate de sodium Na_2MoO_4. Le sodium libéré réagit également avec l'alumine amorphe pour former des aluminates de sodium.

Lorsque la solution à calciner contient du nitrate de néodyme, à hauteur de 10 % mass. en Nd_2O_3 dans le calcinat, celui-ci n'influe pas sur la dénitration de $NaNO_3$. Le nitrate de sodium ne réagit ni avec l'alumine amorphe pour former des phases aluminates de sodium, ni avec le nitrate de néodyme. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à 300 °C, la décomposition du nitrate de néodyme entraîne un dégagement important de $NO_{2,5}$ selon l'Équation 48.

$$Nd(NO_3)_3 amorphe \rightarrow NdONO_3 amorphe + 2NO_{2,5} \qquad \textit{Équation 48}$$

La pression partielle de $NO_{2,5}$ étant ainsi fortement augmentée dans le calcinateur, l'Équation 34 est décalée vers la gauche ce qui a pour effet de stabiliser $NaNO_3$. En revanche, pour une teneur plus importante en Nd_2O_3 (30 % mass.), le nitrate de sodium réagit avec le nitrate de néodyme pour former du $Na_2(Nd(NO_3)_5)$ cristallin mis en évidence par DRX *ex-situ*. Cette réaction n'engendre toutefois pas de perte d'azote.

De façon générale, les calcinats enrichis en Nd_2O_3 présentent une plus grande quantité d'amorphe en sortie de calcinateur que ceux enrichis en MoO_3 (cf. Figure 96). Ceci s'explique par le fait que l'aluminium est sous forme d'amorphe et non dans des phases cristallines de type aluminates de sodium.

La décomposition du nitrate de néodyme ne déclenche pas la dénitration du nitrate de sodium et par conséquent ne favorise pas la réactivité entre le nitrate de sodium et l'alumine amorphe dans le calcinateur.

Lorsque la solution à calciner contient à la fois de l'acide phosphomolybdique et du nitrate de néodyme, et ce dans les proportions 20 % mass. MoO_3 et 10 % mass. Nd_2O_3, le dégagement de $NO_{2,5}$ engendré par Équation 48 ne suffit pas à stabiliser le $NaNO_3$ et le molybdène favorise l'Équation 34 vers la droite. En effet, comme pour le calcinat contenant du molybdène seul (C-20Mo), un début de dénitration de $NaNO_3$ est mis en évidence par la formation de

$Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$. Le point important à relever est la cristallisation d'une phase mixte $NaNdMo_2O_8$ qui souligne une réaction entre l'acide phosphomolybdique, le nitrate de néodyme et le nitrate de sodium selon l'Équation 55. De toute évidence, cette réaction ne consomme pas d'alumine amorphe ce qui explique pourquoi il en reste une grande quantité dans le calcinat en sortie de calcinateur (cf. Figure 96).

$$2MoO_{3_{(l)}} + NaNO_{3_{(l)}} + Nd(NO_3)_{3_{(s)}} \rightarrow NaNdMo_2O_{8_{(s)}} + 4NO_{2,5_{(g)}} \qquad \textit{Équation 55}$$

Toutefois, contrairement au calcinat C-20Mo, l'acide phosphomolybdique ne s'est pas complètement décomposé comme le montre la composition de la phase amorphe qui comporte encore une certaine teneur (11 % mass.) en MoO_3 (cf. Figure 97). En outre, le sodium étant mobilisé dans $NaNdMo_2O_8$, en plus du molybdate de sodium, la cristallisation de $NaAl_6O_{9,5}$ ou d'un autre type d'aluminate de sodium n'est plus observée. Si le calcinat mixte contient une quantité moindre en oxyde de molybdène (10 % mass.), aucune phase cristalline autre que $NaNO_3$ n'est détectée en sortie de calcinateur. Comme pour le calcinat enrichi en molybdène seul (C-10Mo), la décomposition du nitrate de néodyme stabilise $NaNO_3$. Par conséquent, $NaNO_3$ ne réagit ni avec l'alumine amorphe ni avec l'acide phosphomolybdique. Ce dernier point justifie la présence des 11 % mass. de MoO_3 dans l'amorphe en sortie de calcinateur (cf. Figure 97).

Comme pour les calcinats enrichis en néodyme seul, l'aluminium n'étant pas mobilisé dans des phases aluminates, les calcinats mixtes présentent une quantité d'amorphe comparable à celle du calcinat C-10Mo et supérieure à celle du calcinat C-20Mo en sortie de calcinateur (cf. Figure 96).

L'acide phosphomolybdique favorise la décomposition du nitrate de néodyme.

5.2. Effets de Mo, Nd et Mo-Nd lors d'une élévation en température du calcinat

5.2.1. Aspects thermodynamiques - Mécanisme réactionnel global

5.2.1.1. Cristallisation de phases enrichies en Mo et/ou Nd

Lorsque l'acide phosphomolybdique, associé ou non à du nitrate de néodyme en solution, n'a pas réagi avec le nitrate de sodium dans le calcinateur pour former du molybdate de sodium anhydre (Na_2MoO_4) ou hydraté (Na_2MoO_4, $2H_2O$ ou $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$), il se décompose lors de l'élévation en température du calcinat entre 300 °C et 500 °C d'après les résultats d'ATD/ATG, entraînant la volatilisation de P_2O_5. L'oxyde de molybdène issu de cette décomposition forme du Na_2MoO_4 par réaction avec le sodium libéré lors de la dénitration de $NaNO_3$ entre 400 °C et 800 °C. Liquide à haute température, le Na_2MoO_4 est détecté sous forme α-cubique après refroidissement par

DRX *ex-situ* sur les calcinats traités thermiquement à 1000 °C. Qu'il soit formé dans le calcinateur ou lors du traitement thermique du calcinat, les résultats de DRX *in-situ* et d'ATD/ATG montrent que le Na_2MoO_4 ne participe à aucune réaction de transformation du calcinat, il se déshydrate, puis subit ses transformations allotropiques (α,β,γ,δ) à partir de 450 °C jusqu'à 690 °C, sa température de fusion.

Lorsque le nitrate de néodyme n'est pas associé à de l'acide phosphomolybdique en solution, il ne s'est pas complètement décomposé en oxynitrate $NdONO_3$ dans le calcinateur. Le $Nd(NO_3)_3$ restant et le $NdONO_3$ formé se décomposent lors d'une élévation en température du calcinat respectivement dans les gammes de température [300 °C-400°C] et [400 °C-530 °C] d'après les résultats d'ATD/ATG. Ces décompositions génèrent un dégagement de $NO_{2,5}$ et la libération d'oxyde de néodyme Nd_2O_3 qui se retrouve sous forme amorphe. Le néodyme ainsi disponible réagit avec l'alumine amorphe pour former $NdAlO_3$ cristallin à 700 °C. Si en plus, **le nitrate de néodyme est présent en quantité assez importante pour réagir avec le nitrate de sodium dans le calcinateur,** et former du $Na_2(Nd(NO_3)_5)$ cristallin, alors cette phase se décompose à basse température entre 200 °C et 300 °C d'après les résultats d'ATD/ATG et de DRX *in-situ*. Le néodyme supplémentaire libéré contribue à former la phase cristalline $NdAlO_3$ à partir de 800 °C comme il a été mis en évidence par DRX *in-situ*.

Lorsque le nitrate de néodyme est associé à de l'acide phosphomolybdique en solution, il s'est complètement décomposé en oxynitrate $NdONO_3$ dans le calcinateur et cet oxynitrate s'est lui aussi complètement décomposé. Ceci explique l'absence de $NO_{2,5}$ dans l'amorphe de C-20Mo-10Nd ou sa quantitié résiduelle dans celle de C-10Mo-10Nd d'après la Figure 97. Le néodyme est alors présent dans les calcinats sous forme de Nd_2O_3 amorphe directement en sortie de calcinateur. De la même façon, ce composé réagit avec l'alumine amorphe pour former $NdAlO_3$ à 900 °C. Si en plus, **le nitrate de néodyme est présent en quantité assez importante pour réagir avec l'acide phosphomolybdique et le nitrate de sodium dans le calcinateur,** pour former $NaNdMo_2O_8$, alors cette phase se décompose d'après la DRX *in-situ* entre 600 °C et 700 °C. Du néodyme supplémentaire est ainsi libéré pour former, par réaction avec l'alumine amorphe, du $NdAlO_3$ à 900 °C également.

5.2.1.2. Cristallisation de phases aluminates de sodium

De façon quasi systématique, la dénitration de $NaNO_3$ entre 400 °C et 800 °C entraîne la cristallisation à 700 °C de $NaAlO_2$ par réaction entre le sodium libéré et l'alumine amorphe. La cristallisation d'autres phases aluminates de sodium est également mise en évidence par DRX *in-situ* comme celle de $NaAl_6O_{9,5}$ ou, à plus haute température, $NaAl_{11}O_{17}$ (~1000 °C). L'effet du molybdène et du néodyme sur la stœchiométrie des phases aluminates de sodium est plus largement discuté dans la partie 5.2.2.3.

En résumé, les Figure 94 et Figure 95 schématisent les mécanismes de transformation d'un calcinat en température de 25 °C à 1000 °C appartenant respectivement aux systèmes (Na_2O-Al_2O_3-MoO_3) et (Na_2O-Al_2O_3-Nd_2O_3).

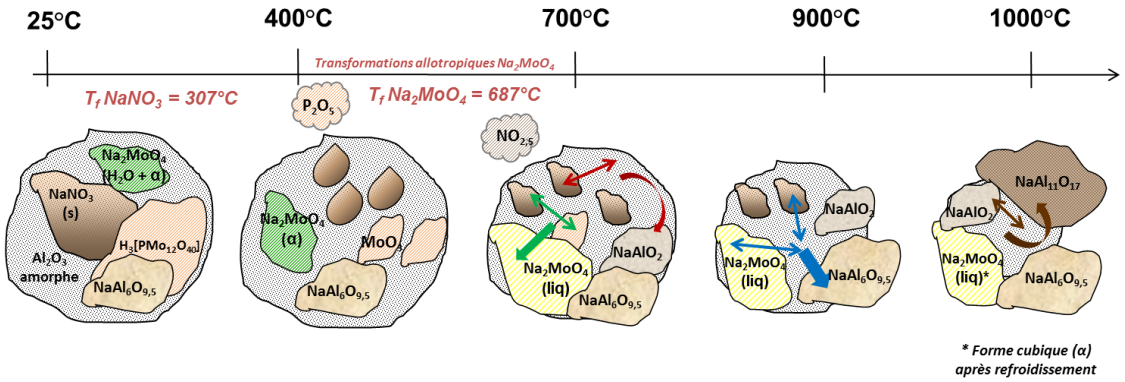


Figure 94 : Schématisation du mécanisme de transformation d'un calcinat appartenant au système (Na_2O-Al_2O_3-MoO_3) lors d'une élévation de température de 25 °C à 1100 °C.

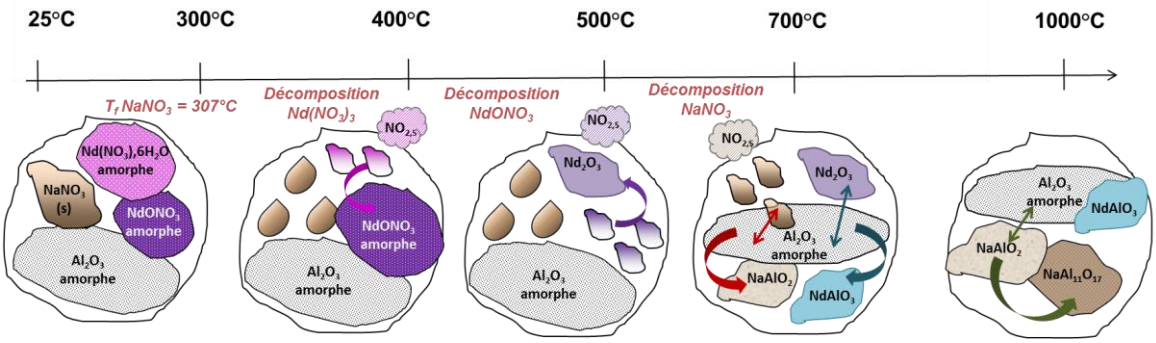


Figure 95 : Schématisation du mécanisme de transformation d'un calcinat appartenant au système (Na_2O-Al_2O_3-Nd_2O_3) lors d'une élévation de température de 25 °C à 1000 °C.

5.2.2. Aspects quantitatifs

Pour discuter en termes quantitatifs, les proportions massiques d'amorphe dans les calcinats avant et après traitement thermique à 1000 °C ont été représentées (cf. Figure 96) ainsi que la composition de l'amorphe (Figure 97 et Figure 98). La Figure 99 représente quant à elle les proportions massiques d'amorphe et de phases cristallines dans les calcinats après un traitement thermique d'une heure à 1000 °C. Comme discuté précédemment, la présence de $Al(OH)_3$ cristallin pour certains calcinats témoigne d'une hydratation (de l'amorphe et/ou de $NaAlO_2$) pendant la phase de stockage. Dans ce cas particulier, il est important de noter que les proportions d'amorphe et de

$NaAlO_2$ indiquées sont sous-estimées par rapport à leur teneur réelle avant hydratation. Dans cette partie, nous discutons uniquement du point des calcinats traités thermiquement (TT).

5.2.2.1. **Proportion de la fraction d'amorphe**

Les Figure 96 et Figure 99 permettent de constater qu'en multipliant la teneur en oxyde de molybdène dans le calcinat d'un facteur 2 (pour un rapport sodium/aluminium constant), la proportion d'amorphe diminue également d'un facteur 2 après traitement thermique. En revanche, l'ajout d'oxyde de néodyme a tendance à maintenir constante la proportion d'amorphe (cas du C-10Nd) voire même à l'augmenter (cas du C-30Nd) en comparaison avec le calcinat C-0Mo-0NdTT. Ces effets sont retrouvés dans les calcinats mixtes, le calcinat C-20Mo-10NdTT contenant moins d'amorphe que le calcinat C-10Mo-10NdTT. Les calculs par bilans massiques de la composition de la phase amorphe des calcinats ont permis de montrer que la phase amorphe de C-10MoTT et C-20MoTT ne contient pas de molybdène (cf. Figure 98). Celle du calcinat C-10NdTT ne contient pas de néodyme alors que le calcinat C-30NdTT en contient une quantité significative (29 % mass. en Nd_2O_3) d'après la Figure 98. La phase amorphe du calcinat C-20Mo-10NdTT peut être considérée comme entièrement constituée d'alumine. Il est en revanche difficile de discuter de la composition de la phase amorphe du calcinat C-10Mo-10NdTT en raison de son caractère fortement hydraté. Elle semble toutefois contenir du MoO_3 et du Nd_2O_3 en faible quantité.

De façon générale, le molybdène fait chuter la quantité d'amorphe lors du traitement thermique alors que le néodyme la maintient constante. Le molybdène et le néodyme ne sont pas contenus (ou peu dans le cas du Nd) dans la phase amorphe des calcinats après traitement thermique. Cet amorphe est majoritairement constitué d'alumine.

5.2.2.2. **Cristallisation de phases enrichies en Mo et/ou Nd**

La Figure 99, basée sur les résultats de DRX *ex-situ* associés à des affinements de type Rietveld, permet de constater plusieurs aspects vis-à-vis de la cristallisation de Na_2MoO_4 et de $NdAlO_3$:

- **Lorsque la teneur en MoO_3 augmente dans les calcinats (C-0Mo-0Nd<C-10Mo<C-20Mo),** la fraction massique de Na_2MoO_4 cristallisée à 1000 °C augmente.
- **Lorsque la teneur en Nd_2O_3 augmente dans les calcinats (C-0Mo-0Nd<C-10Nd<C-30Nd),** la fraction massique de $NdAlO_3$ cristallisée à 1000 °C augmente.
- **Lorsque 10 % mass. de Nd_2O_3 sont ajoutés au calcinat C-10Mo (C-10Mo-10Nd),** la fraction de Na_2MoO_4 cristallisée à 1000 °C diminue de moitié. Le molybdène restant est présent dans l'amorphe du calcinat (cf. Figure 98). Le néodyme semble donc diminuer la

cristallisation de Na_2MoO_4 lorsque la quantité d'acide phosphomolybdique présente en solution est faible. En revanche, le molybdène n'a pas d'influence sur la quantité de $NdAlO_3$ formée qui reste similaire (8 % mass.) à celle observée dans le calcinat enrichi en néodyme seul (C-10NdTT).

- **Lorsque 10 % mass. de Nd_2O_3 sont ajoutés au calcinat C-20Mo (C-20Mo-10NdTT),** la quantité de Na_2MoO_4 cristallisée à 1000 °C est similaire (~27 % mass.) à celle du calcinat contenant du molybdène seul (C-20MoTT). Le néodyme présent en trop faible quantité n'a ainsi pas d'influence sur la cristallisation de Na_2MoO_4. Comme précédemment, le molybdène n'a que peu d'influence sur la quantité de $NdAlO_3$ formée (11 % mass.) qui varie peu comparée à celle contenue dans C-10NdTT (8 % mass.).

Après traitement thermique, le molybdène et le néodyme sont présents sous forme d'un seul composé cristallin (Na_2MoO_4 pour Mo et $NdAlO_3$ pour Nd).

5.2.2.3. Cristallisation de phases aluminates de sodium

A partir de la composition des calcinats, il est possible de calculer par stœchiométrie le pourcentage de $NaAlO_2$ théorique contenu dans chaque calcinat si $NaAlO_2$ est en mélange avec Al_2O_3 pur ou $NaAl_{11}O_{17}$ ou $NaAl_6O_{9,5}$ (cf. Figure 100) une fois la formation de $NaMoO_4$ et de $NdAlO_3$ prise en compte. Nous avons choisi comme référence la phase $NaAlO_2$ car elle est systématiquement observée dans les calcinats et c'est la première phase de type aluminate de sodium formée lors d'une élévation en température des calcinats. Les valeurs théoriques de $NaAlO_2$ peuvent être comparées à celles mesurées par DRX *in-situ* associée à un affinement de type Rietveld à 1000 °C. Les mesures ont été normalisées en considérant que l'amorphe mesuré par DRX *ex-situ*/Rietveld est entièrement constitué de Al_2O_3. La plupart des valeurs mesurées sont contenues dans la gamme attendue (zone grisée). Ceci conforte l'hypothèse d'un amorphe majoritairement constitué d'alumine. Les teneurs en $NaAlO_2$ mesurées à la limite de cette zone pour C-0Mo-0NdTT, C-10MoTT et C-10NdTT résultent de la présence de $Al(OH)_3$ sous forme cristalline ou amorphe.

La Figure 100 permet de décrire une tendance vis-à-vis de la cristallisation de $NaAlO_2$ en fonction des teneurs en MoO_3 et Nd_2O_3 contenues dans les calcinats :

- **Lorsque la teneur en MoO_3 augmente dans les calcinats (C-0Mo-0Nd<C-10Mo<C-20Mo),** la fraction de $NaAlO_2$ cristallisée à 1000 °C diminue d'un facteur 2 à chaque ajout de 10% mass. en MoO_3,
- **Lorsque la teneur en Nd_2O_3 augmente dans les calcinats (C-0Mo-0Nd<C-10Nd<C-30Nd),** la fraction de $NaAlO_2$ cristallisée à 1000 °C est relativement constante,

- **Lorsque 10 % mass. de Nd_2O_3 sont ajoutés au calcinat C-10Mo (C-10Mo-10Nd),** la fraction de $NaAlO_2$ cristallisée à 1000 °C diminue faiblement ce qui suit la tendance observée avec le néodyme seul,
- **Lorsque 10% mass. de Nd_2O_3 sont ajoutés au calcinat C-20Mo (C-20Mo-10NdTT),** la phase $NaAlO_2$ n'est plus observée ce qui suit la tendance mise en évidence avec le molybdène seul.

Lorsque la teneur en MoO_3 augmente dans les calcinats enrichis en MoO_3 seul, on cristallise comme vu précédemment davantage de Na_2MoO_4. Cette phase mobilise du sodium ce qui entraîne une diminution de la cristallisation en $NaAlO_2$ (1 atome de sodium pour 1 atome d'aluminium) par rapport au système Na/Al sans molybdène, au profit de la phase $NaAl_6O_{9,5}$ qui de par sa structure ne nécessite qu'un atome de sodium pour six atomes d'aluminium. L'aluminium étant présent en quantité importante dans $NaAl_6O_{9,5}$, on constate également une diminution de la teneur en $NaAl_{11}O_{17}$ (1 atome de sodium pour onze atomes d'aluminium) par ajout croissant de MoO_3. L'aluminium étant ainsi fortement mobilisé dans les phases aluminates de sodium, l'ajout de molybdène a tendance à diminuer la quantité d'amorphe dans les calcinats à 1000 °C comme indiqué par affinement Rietveld (cf. Figure 96). Le diagramme de phase (cf. Figure 62) confirme que s'il y a moins d'amorphe (Al_2O_3) disponible alors c'est la phase $NaAl_6O_{9,5}$ qui est formée préférentiellement. Ces observations sont identiques sur le calcinat mixte C-20Mo-10NdTT (cf. Figure 99).

Lorsque l'on augmente la teneur en Nd_2O_3 dans les calcinats**,** on cristallise davantage de $NdAlO_3$ et l'aluminium mobilisé dans cette phase contribue à une diminution drastique des teneurs en aluminates de sodium. Toutefois, il a été vu précédemment que les calcinats enrichis en néodyme seul contiennent une fraction importante d'amorphe. L'amorphe représente ainsi une grande réserve en alumine qui permet de cristalliser un aluminate de sodium très riche en aluminium ($NaAl_{11}O_{17}$) par réaction avec $NaAlO_2$. Ces effets sont retrouvés sur le calcinat mixte C-10Mo-10NdTT (cf. Figure 99).

Enfin, nous pouvons remarquer que les quantifications Rietveld obtenues par DRX *ex-situ* à 1000 °C sur le calcinat C-10NdTT renormalisés sans phase amorphe ni phases hydratées correspondent davantage à celles de DRX *in-situ* à 1100 °C notamment vis-à-vis de la présence de $NaAl_{11}O_{17}$ (cf. Figure 81). De la même façon, les quantifications *ex-situ* à 1000 °C du calcinat C-30NdTT correspondent à celles à 1050 °C en DRX *in-situ* (cf. Figure 83). Ces légers décalages peuvent s'expliquer par les différences de rampes en température appliquées lors des expérimentations. En effet, les paliers en température d'une heure tous les 100 °C imposés au calcinat lors de l'expérience de DRX *in-situ* selon une rampe de 1800 °C/h laissent plus de temps aux phases pour se former que lors du traitement thermique en four annexe qui se déroule selon une rampe continue de 600 °C/h.

La phase $NaAlO_2$ est systématiquement observée à 700 °C dans les calcinats au cours d'une élévation de température (hors calcinat C-20Mo-10Nd). Cette phase peut réagir avec l'alumine amorphe pour former soit $NaAl_6O_{9,5}$ soit $NaAl_{11}O_{17}$. Les calcinats enrichis en molybdène contiennent peu d'amorphe et cristallisent préférentiellement $NaAl_6O_{9,5}$. Les calcinats enrichis en néodyme présentent quant à eux une grande réserve d'amorphe et c'est la phase $NaAl_{11}O_{17}$, très riche en aluminium, qui est observée à 1000 °C.

5.3. Effet de l'hydratation

Les calcinats sont très sensibles à l'eau. Une mauvaise condition de stockage des calcinats (traités ou non thermiquement) peut entraîner les effets suivants :

- L'alumine amorphe présent dans les calcinats en sortie de calcinateur peut s'hydrater sous forme $Al(OH)_3$ cristallin et amorphe comme montré par DRX et RMN ^{27}Al. Ce composé se décompose à 300 °C (cf. ATD/ATG, DRX *in-situ*) sous forme Al_2O_3 amorphe et H_2O.
- La phase $NaAlO_2$ des calcinats ayant subi un traitement thermique à 1000 °C peut s'hydrater sous forme de $Al(OH)_3$ amorphe et NaOH amorphe qui réagissent ensemble pour former la phase $Na[Al(OH)]_4$ amorphe.
- La forme hydratée du molybdate de sodium (Na_2MoO_4, $2H_2O$) présent en sortie de calcinateur ou formé lors du traitement thermique est également un témoin de l'hydratation des calcinats. Il est mis en évidence par DRX *ex-situ* et RMN ^{23}Na. Sa présence n'a aucune conséquence sur la nature des phases formées lors d'une élévation en température des calcinats.

Les effets d'hydratation des calcinats sont réversibles. En effet, les calcinats retrouvent leur microstructure initiale au-delà de 300 °C (température de décomposition de $Al(OH)_3$).

En résumé, l'ensemble des résultats expérimentaux détaillés dans ce chapitre permet de décrire :

- Les réactions ayant lieu lors de la calcination d'une solution de type ($NaNO_3$, $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $Nd(NO_3)_3.6H_2O$) (cf. Tableau 40),
- Les réactions d'hydratation à température ambiante lors du stockage d'un calcinat de type ($NaNO_3$-Al_2O_3-MoO_3-Nd_2O_3) avant ou après traitement thermique à 1000 °C (cf. Tableau 41),
- Les réactions de transformation en température d'un calcinat de type ($NaNO_3$-Al_2O_3-MoO_3-Nd_2O_3) (cf. Tableau 42).

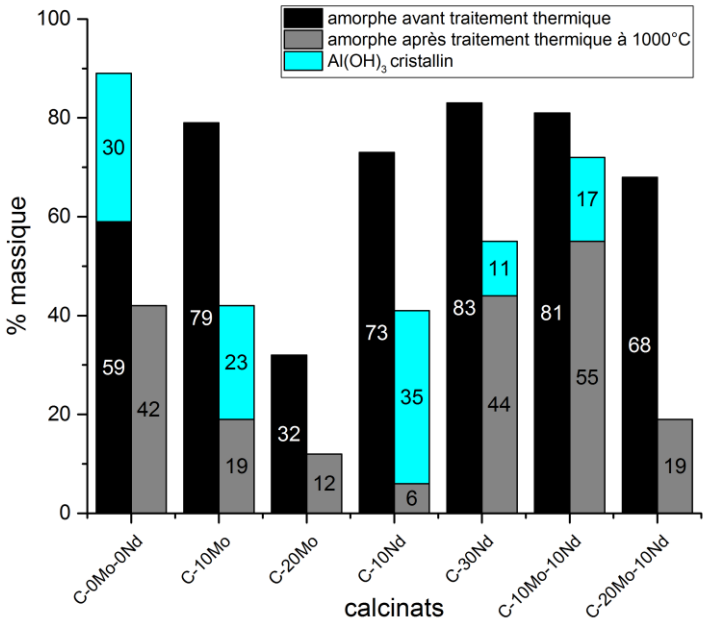


Figure 96 : Proportions massiques d'amorphe dans les calcinats avant et après traitement thermique à 1000 °C déterminées par DRX ex-situ associée à un affinement de type Rietveld. La présence de $Al(OH)_3$ cristallin dans certains calcinats témoigne d'une hydratation pendant la phase de stockage.

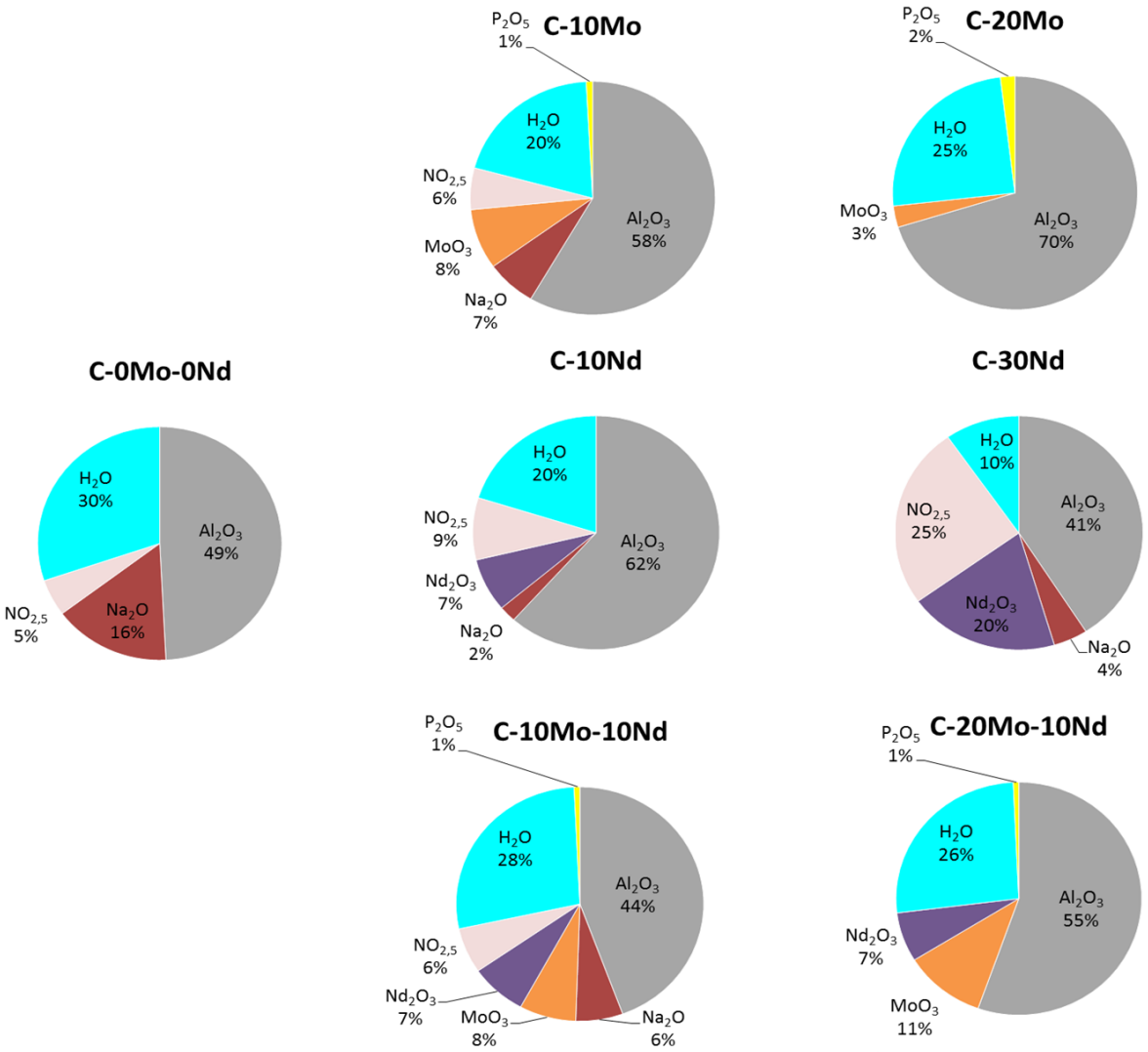


Figure 97 : Composition massique de la phase amorphe des calcinats avant traitement thermique.

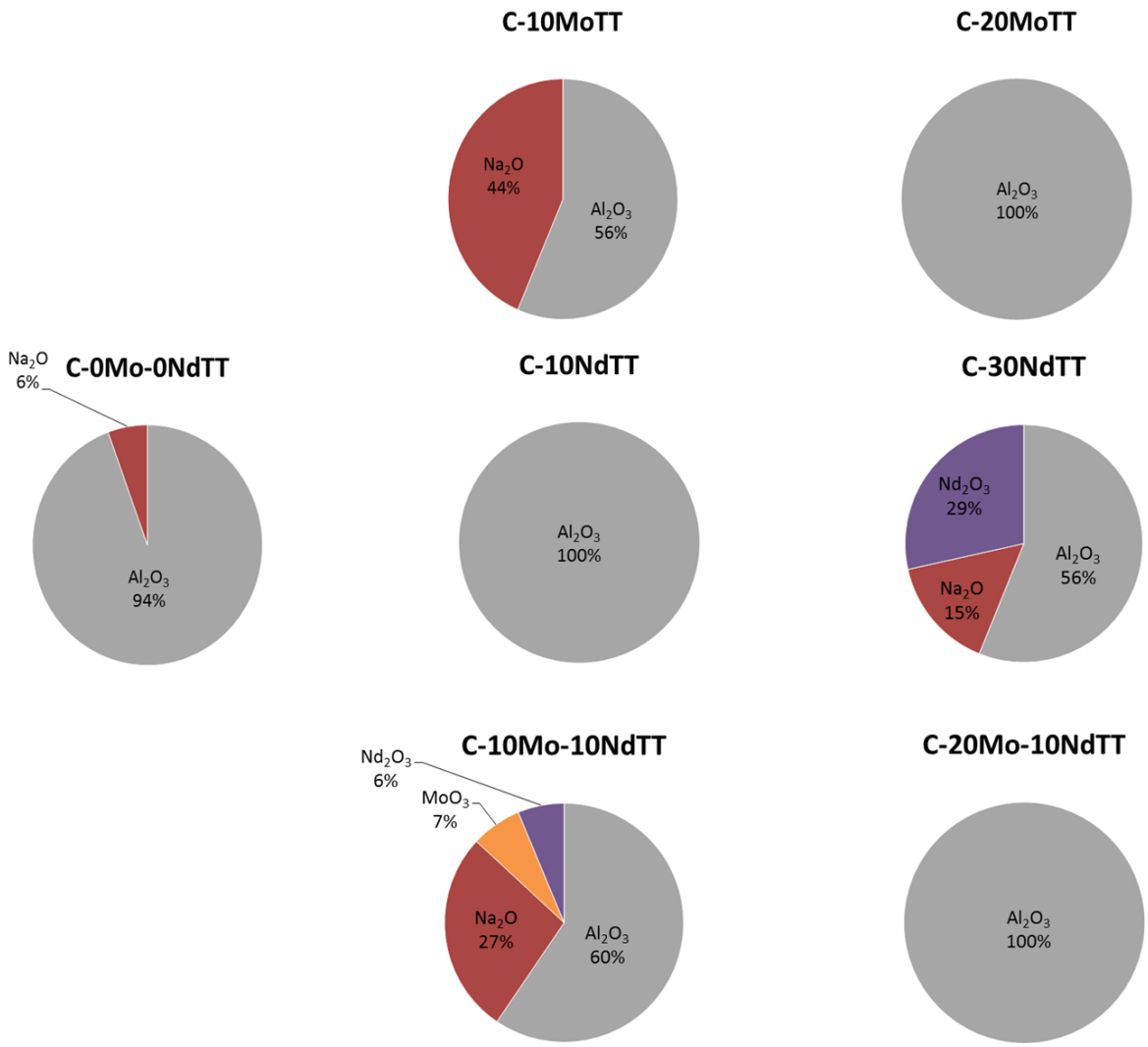


Figure 98 : Composition massique de la phase amorphe des calcinats après un traitement thermique d'une heure à 1000 °C.

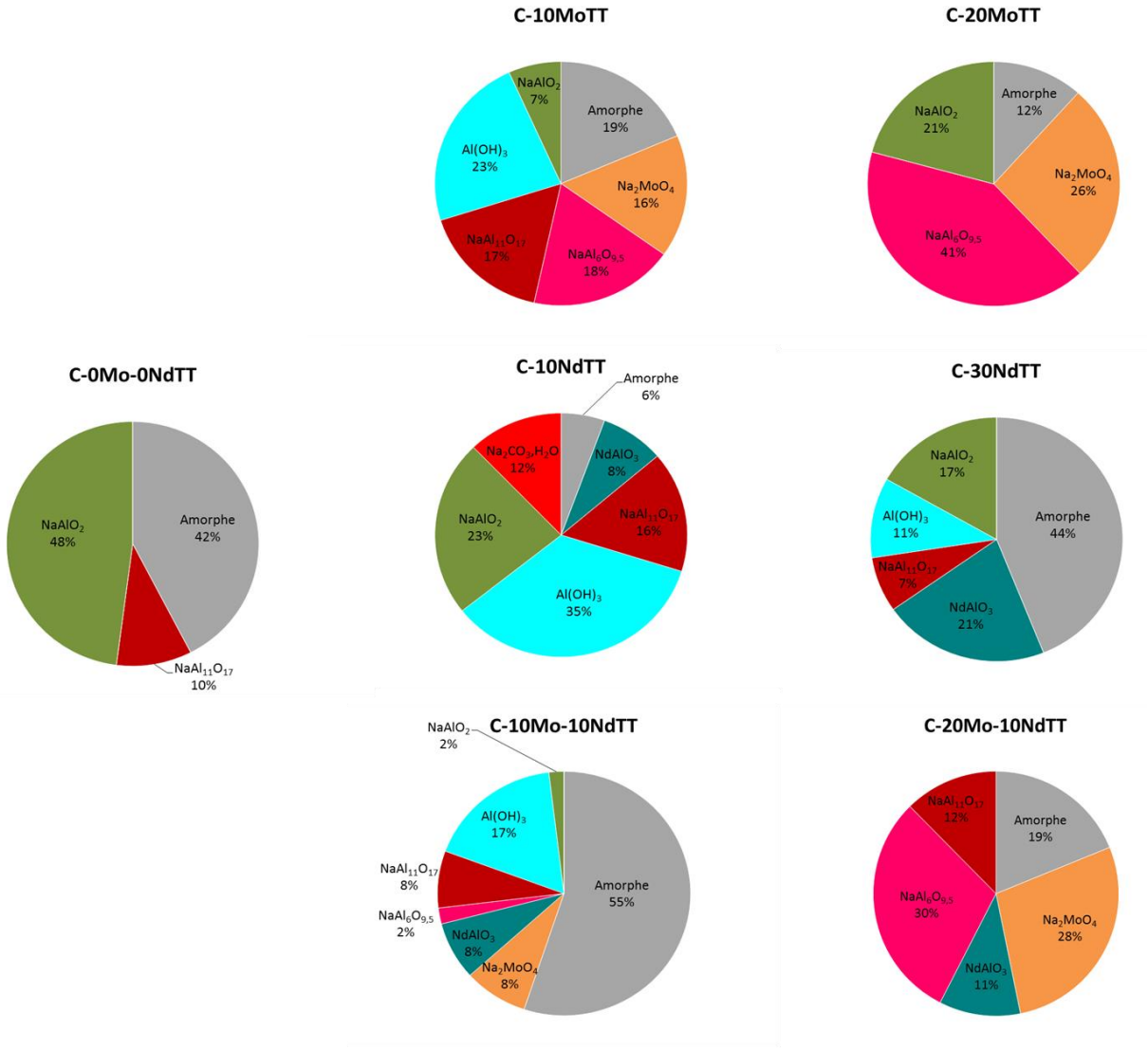


Figure 99 : Proportions massiques des phases cristallines et amorphes contenues dans les calcinats après un traitement thermique d'une heure à 1000 °C déterminées par DRX ex-situ associée à un affinement de type Rietveld. Les teneurs en Na_2MoO_4 anhydre et hydraté ont été additionnées.

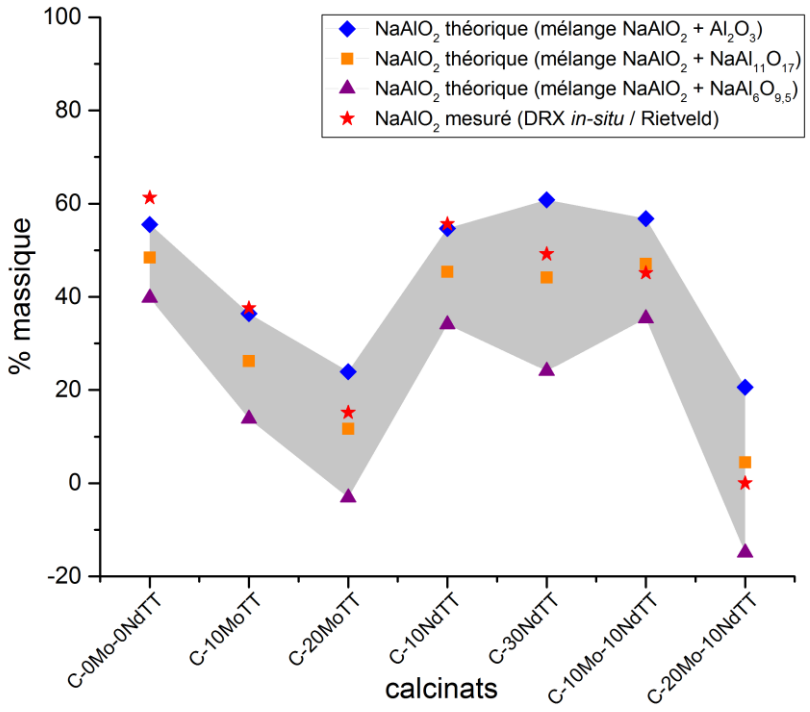


Figure 100 : Pourcentages massiques théoriques de $NaAlO_2$ considéré en mélange avec Al_2O_3 pur ou $NaAl_{11}O_{17}$ ou $NaAl_6O_{9,5}$ et pourcentages massiques mesurés par DRX in-situ associée à un affinement de type Rietveld pour chaque calcinat.

Tableau 40 : Résumé des réactions lors de la calcination d'une solution de type ($NaNO_3$, $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $Nd(NO_3)_3.6H_2O$).

Nature des composés avant calcination	**Réactions dans le calcinateur (25 °C – 450 °C)**	**Nature des composés après calcination**
	<u>Réactions mettant en jeu 1 seul composé</u>	
$NaNO_3$	$NaNO_{3\ (s)} \xrightarrow{307°C} NaNO_{3\ (l)}$ $2NaNO_{3\,(l)} \xrightarrow{450°C} Na_2O_{(s)} + 2NO_{2,5\,(g)}$	$NaNO_{3\ (s)}$ amorphe ou cristallin
$Al(NO_3)_3$, $9H_2O$	$Al(NO_3)_3, 9H_2O \xrightarrow{130°C} Al(NO_3)_3$ $Al(NO_3)_3 \xrightarrow{200°C} \frac{1}{2}\ Al_2O_3\ amorphe_{(s)} + \frac{3}{2}\ NO_{2\,(g)} + \frac{3}{2}\ NO_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)}$	$Al_2O_{3\ (s)}$ amorphe
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \xrightarrow{>400°C} \frac{1}{2}\ P_2O_5 + 12\ MoO_3\ + \frac{3}{2}H_2O$	$H_3[PMo_{12}O_{40}]$ amorphe si réaction incomplète
$Nd(NO_3)_3.6H_2O$	$Nd(NO_3)_3, 6\ H_2O \xrightarrow{<300°C} Nd(NO_3)_3\ amorphe +\ 6\ H_2O_{(g)}$	
	$Nd(NO_3)_3 amorphe \xrightarrow{[300-400°C]} NdONO_3\ amorphe + 2NO_{2,5\,(g)}$	$Nd(NO_3)_{3\ (s)}$ amorphe si réaction incomplète et $NdONO_{3\ (s)}$ amorphe
	$2NdONO_3\ amorphe \xrightarrow{[400-450°C]} Nd_2O_3\ amorphe + 2NO_{2,5\,(g)}$	$NdONO_3$ amorphe $_{(s)}$ si réaction incomplète et $Nd_2O_{3\ (s)}$ amorphe
	<u>Réactions mettant en jeu 2 composés</u>	
$NaNO_3$ et	$2NaNO_{3\ (l)} +\ MoO_{3\ (l)} \rightarrow Na_2MoO_4\alpha\ (cubique)_{(s)} + 2NO_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)}$	α-Na_2MoO_4 cristallin $_{(s)}$

$H_3[PMo_{12}O_{40}]$		
$NaNO_3$ et $Nd(NO_3)_3.6H_2O$	$2NaNO_{3_{(l)}} + Nd(NO_3)_{3\ (s)} \rightarrow Na_2(Nd(NO_3)_5)_{(s)}$	$Na_2(Nd(NO_3)_5$ cristallin $_{(s)}$
	<u>Réactions mettant en jeu 3 composés</u>	
$NaNO_3$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ et $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$	$MoO_{3_{(l)}} + 3Al_2O_{3_{(s)}} + 3NaNO_{3_{(l)}} \rightarrow Na_2MoO_{4_{(s)}} + NaAl_6O_{9,5_{(s)}} + 3NO_{2,5_{(g)}}$	α-Na_2MoO_4 cristallin $_{(s)}$ et $NaAl_6O_{9,5}$ cristallin
$NaNO_3$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ et $Nd(NO_3)_3.6H_2O$	$2MoO_{3_{(l)}} + NaNO_{3_{(l)}} + Nd(NO_3)_{3_{(s)}} \rightarrow NaNdMo_2O_{8_{(s)}} + 4NO_{2,5_{(g)}}$	$NaNdMo_2O_8$ cristallin $_{(s)}$

Tableau 41 : Résumé des réactions d'hydratation à température ambiante lors du stockage d'un calcinat de type ($NaNO_3$-Al_2O_3-MoO_3-Nd_2O_3) avant ou après traitement thermique à 1000 °C.

Réactions d'hydratation en phase de stockage (Température ambiante)	**Nature des composés formés**
$Na_2O + H_2O\ _{(g)} \rightarrow 2NaOH\ amorphe_{(s)}$	$NaOH_{(s)}$ amorphe
$Al_2O_3\ amorphe\ _{(s)} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\ cristallin\ et\ amorphe_{(s)}$	$Al(OH)_{3\ (s)}$ amorphe et cristallin
$NaAlO_{2_{(s)}} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow Al(OH)_3\ cristallin\ et\ amorphe_{(s)} + NaOH\ amorphe_{(s)}$	
$Al(OH)_{3_{(s)}} amorphe + NaOH\ amorphe_{(s)} \rightarrow Na[Al(OH)_4]\ _{(s)}\ amorphe$	$Na[Al(OH)_4]_{(s)}$ amorphe
$2Na[Al(OH)_4]\ _{(s)} + CO_{2_{(g)}} \rightarrow 2\ Al(OH)_{3_{(s)}} + Na_2CO_3, H_2O_{(s)}$	Na_2CO_3, $H_2O_{(s)}$ cristallin
$H_3[PMo_{12}O_{40}] + nH_2O \rightarrow H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$	$H_3[PMo_{12}O_{40}]$, nH_2O amorphe
$Na_2MoO_4\alpha\ (cubique)_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow Na_2MoO_4, 2H_2O_{(s)}$	Na_2MoO_4, $2H_2O_{(s)}$ cristallin
$Nd(NO_3)_3 amorphe + 6\ H_2O_{(g)} \rightarrow Nd(NO_3)_3, 6\ H_2O\ amorphe\ _{(s)}$	$Nd(NO_3)_3$, $6H_2O_{(s)}$ amorphe

Tableau 42 : Résumé des réactions de transformation en température d'un calcinat de type ($NaNO_3$-Al_2O_3-MoO_3-Nd_2O_3)

Réactions de transformation du calcinat en température (25 °C – 1000 °C)	**Nature des composés formés en fin de transformation**
<u>Réactions mettant en jeu 1 seul composé</u>	
$NaNO_3\ amorphe\ et\ cristallin_{(s)} \xrightarrow{307°C} NaNO_{3\ (l)}$	
$2Al(OH)_3\ amorphe\ et\ cristallin_{(s)} \xrightarrow{300°C} Al_2O_3\ amorphe_{(s)} + 3H_2O_{(g)}$	$Al_2O_{3\ (s)}$ amorphe
$Na[Al(OH)_4]_{\ (s)}\ amorphe \xrightarrow{[25-480°C]} NaAlO_2\ amorphe_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$	
$NaAlO_2\ amorphe \xrightarrow{\geq 700°C} NaAlO_2\ cristallin_{(s)}$	
$H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O \xrightarrow{150-200\ °C} H_3[PMo_{12}O_{40}] + nH_2O$	
$H_3[PMo_{12}O_{40}] \xrightarrow{>400\ °C} \frac{1}{2}\ P_2O_5 + 12\ MoO_3\ + \frac{3}{2}H_2O$	
$Na_2MoO_4, 2H_2O_{(s)} \xrightarrow{100°C} Na_2MoO_4\alpha\ (cubique)_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$	
$Na_2MoO_4\ \alpha\ (cubique) \xrightarrow{460°C} \beta(orthorhombique) \xrightarrow{600°C} \gamma(orthorhombique) \xrightarrow{625°C} \delta(hexagonale) \xrightarrow{690°C\pm5°C} Na_2MoO_4\ (liquide)$	α-$Na_2MoO_{4\ (s)}$ cristallin
$Na_2(Nd(NO_3)_5), H_2O_{(s)} \xrightarrow{300°C} Na_2O + \frac{1}{2}\ Nd_2O_{3_{(s)}} + 5NO_{2,5_{(g)}} + H_2O_{\ (g)}$	
$Nd(NO_3)_3, 6\ H_2O \xrightarrow{<300°C} Nd(NO_3)_3 amorphe + 6\ H_2O_{(g)}$	
$Nd(NO_3)_3 amorphe \xrightarrow{[300°C-400°C]} NdONO_3 amorphe + 2NO_{2,5_{(g)}}$	
$2NdONO_3\ amorphe \xrightarrow{[400\ °C-530\ °C]} Nd_2O_3 amorphe + 2NO_{2,5_{(g)}}$	

$NaNdMo_2O_{8(s)} \xrightarrow{700°C} \frac{1}{2}Na_2O + 2MoO_{3(s)} + \frac{1}{2}Nd_2O_{3(s)}$	
<u>Réactions mettant en jeu 2 composés</u>	
$Nd_2O_3 amorphe + Al_2O_3 amorphe \xrightarrow{\geq 700°C} 2NdAlO_3 cristallin$	$NdAlO_{3\,(s)}$ cristallin
$2NaNO_{3\,(l)} + MoO_{3\,(s)} \xrightarrow{[600-800°C]} Na_2MoO_{4(l)} + 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	α-$Na_2MoO_{4\,(s)}$ cristallin après refroidissement
$2NaNO_{3\,(l)} + Al_2O_3 amorphe_{(s)} \xrightarrow{700°C} 2NaAlO_2 cristallin_{(s)} + 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	$NaAlO_{2\,(s)}$ cristallin
$2NaNO_{3\,(l)} + 6Al_2O_3 amorphe_{(s)} \xrightarrow{>700°C} 2NaAl_6O_{9,5} cristallin_{(s)} + 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	$NaAl_6O_{9,5\,(s)}$ cristallin
$Na_2MoO_{4(s)} + 6Al_2O_3 amorphe_{(s)} \xrightarrow{>700°C} 2NaAl_6O_{9,5} cristallin_{(s)} + MoO_3$	
$NaAlO_2 cristallin_{(s)} + 2{,}5Al_2O_3 amorphe_{(s)} \xrightarrow{>700°C} NaAl_6O_{9,5_{(s)}}$	
$NaAlO_2 cristallin_{(s)} + 5Al_2O_3 amorphe_{(s)} \xrightarrow{1000°C} NaAl_{11}O_{17(s)}$	$NaAl_{11}O_{17\,(s)}$ cristallin

6. Conclusion - Résumé

La complémentarité des techniques d'analyses utilisées dans ces travaux a permis une description très fine de l'évolution physique et chimique des calcinats dans le calcinateur (< 450 °C) et lors d'une montée en température (25-1000 °C). Ce chapitre a mis en évidence la complexité des réactions physicochimiques pouvant se produire au sein même des calcinats. L'acide phosphomolybdique favorise la réaction de dénitration de $NaNO_3$ dans le calcinateur alors que le nitrate de néodyme stabilise ce composé. Lorsque l'acide phosphomolybdique ou le nitrate de néodyme ne se sont pas entièrement décomposés dans le calcinateur, leurs décompositions sont observées à basse température (<500 °C) lors d'une élévation en température du calcinat. Le molybdène et le néodyme libérés engendrent la cristallisation de Na_2MoO_4 et $NdAlO_3$. A plus haute température, le chauffage du calcinat entraîne la formation d'aluminates de sodium. La stœchiométrie de ces aluminates de sodium ($NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$, $NaAl_{11}O_{17}$) est dépendante de la composition en molybdène et en néodyme (rapport Al_2O_3/Na_2O des calcinats constant) et de la teneur en amorphe des calcinats. A ce propos, le couplage de l'ensemble des données nous a permis de calculer la composition de cette phase amorphe.

L'ensemble des composés formés peut avoir pour effet de limiter la réactivité chimique du calcinat avec le précurseur vitreux. Cette étude spécifique au calcinat est donc nécessaire à l'étude des réactions chimiques entre le calcinat et la fritte de verre détaillée au *Chapitre 5.*

7. Références bibliographiques

1. Monteiro, A., et al., *Chemical and mineralogical modifications of simplified radioactive waste calcine during heat treatment.* Journal of Nuclear Materials, 2014. **448**(1–3): p. 8-19.
2. Dean, J.A. and N.A. Lange, *Handbook of chemistry*. 1999: McGraw-Hill.
3. Brown, J.F., D. Clark, and W.W. Elliott, *13. The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite.* Journal of the Chemical Society (Resumed), 1953(0): p. 84-88.
4. Berg, R.W., D.H. Kerridge, and P.H. Larsen, *$NaNO_2$ + $NaNO_3$ Phase Diagram: New Data from DSC and Raman Spectroscopy.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. **51**(1): p. 34-39.
5. Abe, O., T. Utsunomiya, and Y. Hoshino, *The reaction of ternary mixtures of sodium nitrate, diboron trioxide and silica.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1983. **27**(1): p. 103-111.
6. Burtin, P., *Transformation des alumines de transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines*. 1985, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
7. *Communication to the Editor: The Thermal Decomposition of $NaNO_3$.* The Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**(2): p. 256-256.
8. El-Shereafy, E., et al., *Mechanism of thermal decomposition and γ-pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate $[Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O]$*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998. **237**(1): p. 183-186.
9. Candela, L. and D.D. Perlmutter, *Kinetics of boehmite formation by thermal decomposition of gibbsite* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. **31**(3): p. 694-700.
10. Consani, K., et al., *Simple amorphous salts: Spectra and glass transition temperatures.* The Journal of Chemical Physics, 1981. **74**(9): p. 4774-4779.
11. Hoffman, R.C., A. Laskin, and B.J. Finlayson-Pitts, *Sodium nitrate particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols.* Journal of Aerosol Science, 2004. **35**(7): p. 869-887.
12. Rouquerol, J., F. Rouquerol, and M. Ganteaume, *Thermal decomposition of gibbsite under low pressures: I. Formation of the boehmitic phase.* Journal of Catalysis, 1975. **36**(1): p. 99-110.
13. Dimitrios, B., et al., *Process for production of monohydrate alumina from supersaturated aluminate solutions*. 1998, Google Patents.
14. Dislich, H., *Sol-Gel - Science, Processes and Products* Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **80**(1-3): p. 115-121.
15. Abbattista, F., et al., *Surface characterization of amorphous alumina and its crystallization products.* Journal of Catalysis, 1989. **117**(1): p. 42-51.

16. Gutiérrez, G. and B. Johansson, *Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al_2O_3.* Physical Review B, 2002. **65**(10): p. 104-202.

17. Cava, S., et al., *Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method.* Materials Chemistry and Physics, 2007. **103**(2-3): p. 394-399.

18. Chuah, G.K., S. Jaenicke, and T.H. Xu, *The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina.* Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **37**(3): p. 345-353.

19. Monteiro, A., *Étude des mécanismes de réactivité chimique des précurseurs lors de l'élaboration d'un verre de confinement de déchet de haute activité : de l'expérimentation à la modélisation*. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, 2012.

20. DeVries, R.C. and W.L. Roth, *Critical evaluation of the literature data on beta alumina and related phases: I. Phase equilibria and characterization of beta alumina phases.* Journal of American Ceramic Society, 1969. **52**(7): p. 364-369.

21. Yazhenskikh, E., K. Hack, and M. Müller, *Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags Part 2: Alkali oxide–alumina systems.* Calphad, 2006. **30**(4): p. 397-404.

22. Weber, N. and A.F. Venero, *Revision of the phase diagram $NaAlO_2$–Al_2O_3.* Journal of American Ceramic Society, 1970. **49**(4): p. 491-492.

23. Osborn, E.F. and A. Muan, *Plate 4: The system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2.* Phase Equilibrium Diagrams for Ceramists. Journal of the American Ceramic Society, 1960.

24. Schairer, J.F. and N.L. Bowen, American Journal of Science, 1956. **254**(3): p. 129-195.

25. Jacob, K.T., K. Swaminathan, and O.M. Sreedharan, *Potentiometric determination of activities in the two-phase fields of the system Na_2O-(α)Al_2O_3.* Electrochimica Acta, 1991. **36**(5–6): p. 791-798.

26. Bale, C.W. and E. Bélisle. *Fact-Web suite of interactive programs*. Available from: www.factsage.com.

27. Beletskii, M.S. and Y.G. Saksonov, *X-Ray Diffraction Studies of Polymorphic Transformations in Sodium Aluminate.* Russian Journal of Inorganic Chemistry. **4**: p. 441-442.

28. Hodnett, B.K. and J.B. Moffat, *Application of temperature-programmed desorption to the study of heteropoly compounds: Desorption of water and pyridine.* Journal of Catalysis, 1984. **88**(2): p. 253-263.

29. Petrosyan, Y.G., E.V. Tkachenko, and V.M. Zhukovskii, *Phase diagrams of the systems Na_2MoO_4-$MMoO_4$ (M is Ca, Sr, or Ba).* Inorganic Materials, 1975. **11**(9): p. 1381-1384.

30. Misono, M., *Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten.* Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1987. **29**(2-3): p. 269-321.

31. West, S.F. and L.F. Audrieth, *Differential thermal analysis of some heteropoly acids of molybdenum and tungsten.* Journal of Physical Chemistry, 1955. **59**(10): p. 1069-1072.

32. Fournier, M., et al., *Polyoxometalates catalyst materials - x-ray thermal-stability study of phosphorus-containing heteropolyacids H_3+XPM_{12}-$XVXO_{40}$.13-14H_2O (M = MO,W - X = 0-1).* Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(9): p. 971-978.

33. Grynberg, J., *Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange SiO_2-Na_2CO_3.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2012.

34. Barin, I., *Thermochemical data of pure substances*. 1989, VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany; New York, NY, USA.

35. Knacke, O.K., O. and H. K., *Thermochemical properties of inorganic substances*. 2nd ed, ed. SpringerVerlag. 1991, Berlin.

36. Mathur, S., et al., *Structural and optical properties of $NdAlO_3$ nanocrystals embedded in an Al_2O_3 matrix.* Chemistry of Materials, 2002. **14**(2): p. 568-582.

37. Wendlandt, W.W., *The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates.* Analytica Chimica Acta, 1956. **15**: p. 435-439.

38. Van Vuuren, C.P.J. and C.A. Strydom, *The thermal decomposition of neodymium nitrate.* Thermochimica Acta, 1986. **104**(0): p. 293-298.

39. Batsanov, S.S., et al., *Optical properties of the oxides of rare earth metals 2. Polythermal study of Nd_2O_3.* Journal of Structural Chemistry, 1965. **6**(1): p. 47-53.

40. Zhang, Y.H. and A. Navrotsky, *Thermochemistry of rare-earth aluminate and aluminosilicate glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **341**(1-3): p. 141-151.

CHAPITRE 5

ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ENTRE FRITTE DE VERRE ET CALCINAT ENRICHI EN MOLYBDÈNE

Dans ce chapitre, nous décrivons les mécanismes de réactivité chimique ainsi que les cinétiques associées à la dissolution de calcinats enrichis en oxydes de molybdène, sodium, aluminium et néodyme dans la fritte de verre F2 (SiO_2-Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3) et une fritte plus complexe contenant du calcium (FNOC57).

Les mécanismes sont déterminés par des méthodes *in-situ* en température : Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG), DRX *in-situ* et Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) afin de visualiser localement et directement les réactions entre les précurseurs en température. Des tests de réactivités chimiques réalisés en fonction du temps et de la température permettent de décrire toutes les étapes de dissolution du calcinat dans la fritte de verre lors de l'élaboration de verre du point de vue morphologique, microstructurale, microanalytique, structurale et rhéologique. Des analyses microsonde, des caractérisations par Résonnance Magnétique Nucléaire à l'Angle Magique (RMN MAS) ^{11}B, ^{23}Na, ^{27}Al et des quantifications de diagrammes de Diffraction des Rayons X (DRX) *ex-situ* par affinement Rietveld ont été réalisées.

Ces résultats permettent de définir les processus limitant l'incorporation de l'oxyde de molybdène en condition de réactivité chimique lors de l'élaboration d'un verre alumino-borosilicate de sodium enrichi en oxyde de molybdène (C-20Mo, fritte de verre F2). Ils déterminent également les mécanismes de formation d'intermédiaires réactionnels à l'origine de la formation de la « yellow phase » pouvant se former dans des verres plus complexes.

1. Propriétés des précurseurs vitreux

Les compositions molaires des deux frittes de verre mises en jeu dans les tests de réactivité présentés dans ce chapitre sont référencées au *Chapitre 3*. La fritte simplifiée F2 appartient au système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O et la fritte complexe FNOC57 au système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-Li_2O-ZnO-ZrO_2. Le rapport molaire Al_2O_3/Na_2O dans les frittes de verre varie (0,06 pour F2 et 0,37 pour la FNOC57) alors que le rapport SiO_2/B_2O_3 reste constant (3,75).

1.1. Propriétés thermiques et rhéologiques des frittes de verre

Le suivi de l'évolution des propriétés (T_g-viscosité) des frittes de verre en température est nécessaire pour déterminer la température à laquelle le passage de l'état solide à l'état liquide surfondu est observé et à partir de laquelle les réactions entre le calcinat et la fritte de verre sont ainsi susceptibles de se produire.

1.1.1. Température de transition vitreuse

Les courbes ATD des frittes de verre F2 et FNOC57 sont représentées sur la Figure 101. La température de transition vitreuse T_g des frittes de verre est mesurée par analyse thermique différentielle (comme décrit au *Chapitre 3*). Elle est de 577 °C pour la fritte F2 et de 517 °C pour la fritte FNOC57. La précision est de ± 6 °C. Notons l'absence de pic exothermique de cristallisation. Ceci semble prédire une bonne stabilité thermique de ces deux frittes de verre.

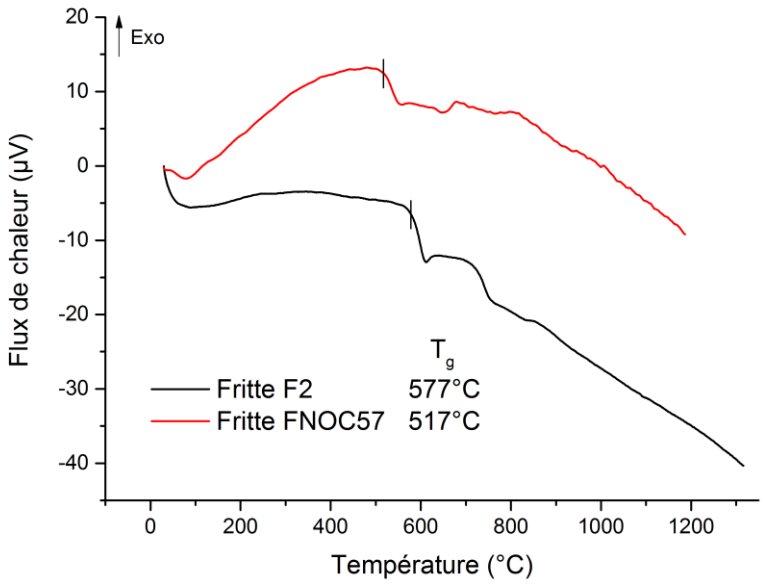


Figure 101 : Analyses thermiques différentielles des frittes de verres F2 et FNOC57.

1.1.2. Mesures des viscosités

La viscosité des frittes de verre a été mesurée à haute température à l'aide d'un viscosimètre rotatif cylindrique dont le système de mesure est constitué de cylindres coaxiaux de type SEARLE (cf. *Chapitre 3).*

L'ajustement par une équation de type VFT des viscosités mesurées entre 750 °C et 1350 °C pour la fritte F2 et 900 °C et 1350 °C pour la fritte FNOC57 (données reportées dans l'Annexe 4) avec le

point supplémentaire de la température de transition vitreuse déterminée par ATD (qui, quel que soit le verre, correspond à une viscosité de $10^{13,3}$ dPa.s [1]), conduit aux relations suivantes :

Fritte de verre F2 : $Log_{10}(\eta) = -1,434+2625/ (T (°C) -399)$ T_g : 577 °C

Fritte de verre FNOC57 : $Log_{10}(\eta) = -1,097+2642/ (T (°C) -333)$ T_g : 517 °C

Les équations obtenues permettent de tracer les courbes représentées dans la Figure 102. Les résultats montrent qu'en dessous de 1000 °C, la viscosité de la fritte FNOC57 est légèrement inférieure à celle de la fritte F2. Au-dessus de 1000 °C, les viscosités des deux frittes sont équivalentes.

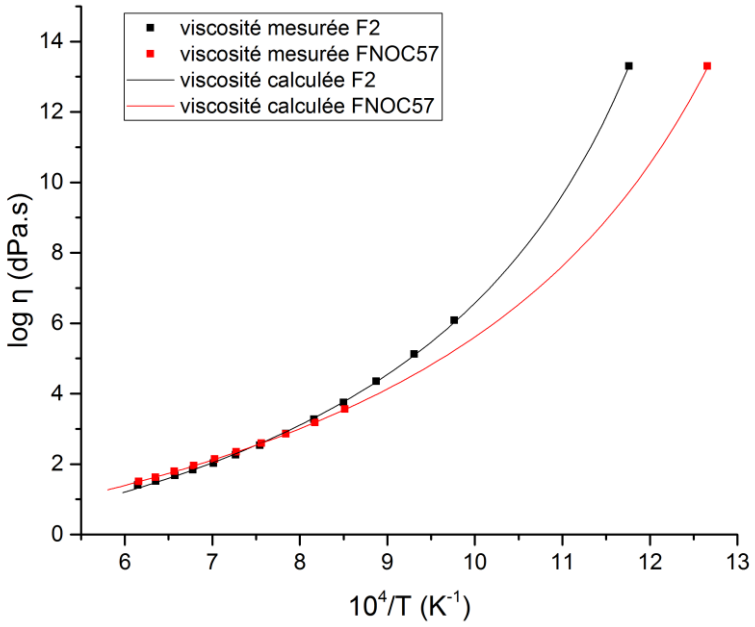


Figure 102 : Viscosité des frittes de verre en fonction de la température. Ces courbes sont obtenues à l'aide d'une équation VFT.

1.2. Caractérisation microstructurale et structurale de la fritte de verre F2

Afin de vérifier la stabilité thermique de la fritte de verre F2 dans la gamme de température [700 °C-1000 °C] mise en jeu pour les tests de réactivité entre la fritte de verre et le calcinat, des traitements thermiques de la fritte seule ont été réalisés en four annexe (entrée et sortie à chaud) à 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant trente minutes.

1.2.1. Observations macroscopiques à l'issue de traitements thermiques

Avant traitement thermique, la fritte de verre F2 est homogène et transparente. A l'issue des tests aux diverses températures, elle s'est opacifiée. Les échantillons sont de couleur blanche comme le montre la Figure 103.

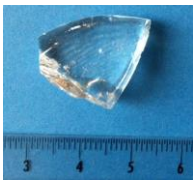
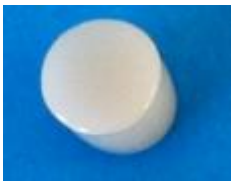
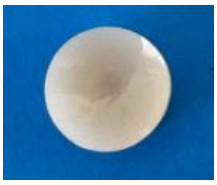
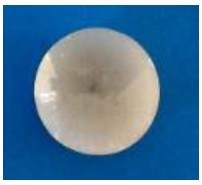
				
Avant traitement thermique	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C

Figure 103 : Photographies des échantillons de fritte F2 avant et après traitement thermique à 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant trente minutes.

La caractérisation microstructurale et structurale de F2 est également pertinente pour comprendre l'influence de la composition chimique de la fritte de verre sur la réactivité chimique avec le calcinat.

1.2.2. Caractérisation microstructurale de la fritte de verre F2

Les diffractogrammes de Rayons X obtenus à l'issue des traitements thermiques de la fritte de verre F2 sont reportés sur la Figure 104. L'absence de raies de diffraction sur l'ensemble des échantillons révèle leur caractère amorphe.

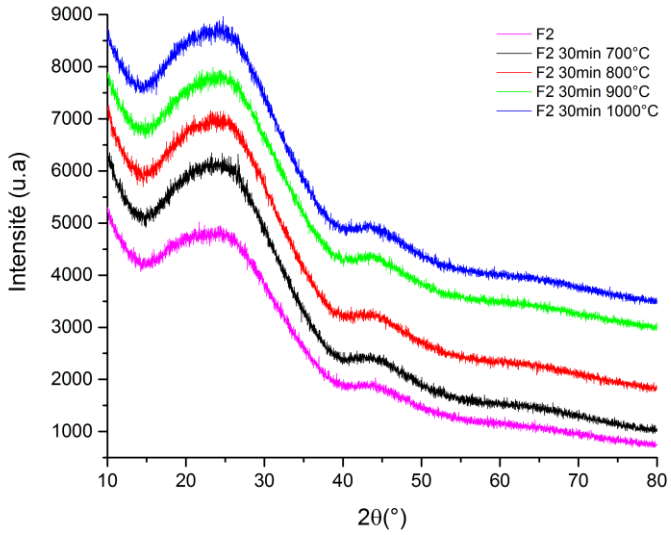


Figure 104 : Diffractogrammes de Rayons X de la fritte de verre F2 avant et après traitement thermique à 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant trente minutes.

1.2.3. Caractérisation structurale de la fritte de verre F2

1.2.3.1. RMN MAS ^{27}Al

L'unique pic situé vers 55 ppm observé sur le spectre de RMN MAS ^{27}Al de la fritte F2 (cf. Figure 105) montre que l'aluminium est présent en coordinence 4 (AlO_4) uniquement (l'allure asymétrique de ce pic est caractéristique d'une distribution d'interaction quadrupolaire). L'aluminium en coordinence 4 est en effet attendu entre 55 et 90 ppm. Il est à noter que l'aluminium en coordinence 5 (AlO_5) serait observé entre 30 et 40 ppm et l'aluminium en coordinence 6 (AlO_6) entre -20 et 20 ppm [2]. La présence seule d'aluminium en coordinence 4 est en accord avec le fait que cette fritte de verre contient assez de Na pour compenser la charge d'un Al en coordinence 4 (c'est-à-dire $[Na_2O]>[Al_2O_3]$) conformément aux résultats d'I. Bardez [3]. La Figure 105 montre également qu'un traitement thermique de la fritte F2 à 700 °C, 800 °C, 900 °C ou 1000 °C pendant trente minutes n'a pas d'influence sur la structure du verre vis-à-vis du noyau aluminium.

1.2.3.2. RMN MAS ^{23}Na

La Figure 105 montre qu'un traitement thermique de la fritte F2 aux températures considérées n'a pas d'influence sur la structure du verre vis-à-vis du noyau sodium. Les spectres de RMN MAS ^{23}Na superposent celui de la fritte avant traitement thermique.

1.2.3.3. **RMN MAS ^{11}B**

Le spectre RMN MAS ^{11}B de la fritte F2 est représenté sur la Figure 105. Il est composé d'un signal symétrique centré autour de 0 ppm qui correspond aux unités tétraédriques BO_4 et d'un signal asymétrique situé autour de 10 ppm qui correspond aux unités trigonales BO_3. Les proportions relatives des unités BO_3 et BO_4 sont extraites par déconvolution du spectre. La fraction totale d'unités BO_4 notée N_4 (N_4= $[BO_4]/([BO_3]+[BO_4])$) est de 0,70. La Figure 105 souligne également qu'un traitement thermique de la fritte F2 aux températures considérées n'a pas d'influence sur la structure du réseau boraté. La fraction de BO_4 reste similaire.

Il est à noter que les études par DRX et RMN n'ont pas permis de renseigner sur les phénomènes à l'origine de l'opacification de la fritte F2. Des observations à plus petites échelles auraient pu apporter un éclairage. Néanmoins, il a été soulevé au *Chapitre 2* que les verres contenant moins de 20 % molaires de Na_2O présentent un large domaine d'immiscibilité sub-liquidus [4]. La teneur en Na_2O (18 % molaires) de F2 est proche de cette lacune de miscibilité, ce qui peut engendrer une séparation de phases bien distincte entre un domaine vitreux riche en silicium et un autre riche en sodium et bore et une cristallisation au sein des phases séparées. Ainsi, ils existeraient des phénomènes thermiques de faibles amplitudes qui ne sont pas déterminés en ATD sur la Figure 101.

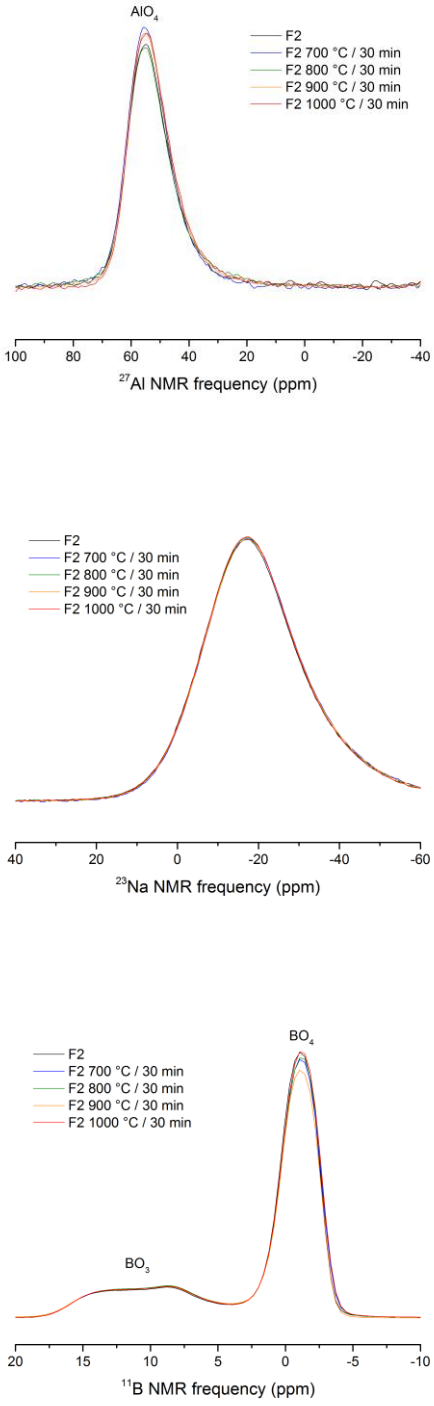


Figure 105 : Spectres RMN MAS ^{27}Al, ^{23}Na et ^{11}B de la fritte de verre F2 avant et après traitement thermique à 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant trente minutes.

2. Réactivité entre fritte de verre et composé pur de Na_2MoO_4

Afin de simplifier la compréhension du mécanisme réactionnel entre fritte de verre et calcinat, cette partie porte sur l'étude des mécanismes pouvant se produire entre le composé pur de molybdate de sodium Na_2MoO_4, contenu initialement dans le calcinat C-20Mo, et la fritte de verre F2.

2.1. Description des mécanismes réactionnels par expériences in-situ en température

2.1.1. ATD/ATG

L'évolution de la réaction en température entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre F2 est étudiée par analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) (cf. Figure 106). La rampe de montée en température est de 10 °C/min, de l'ambiante jusqu'à la température de 1300 °C. La courbe ATD met en évidence plusieurs phénomènes endothermiques résumés dans le Tableau 16. Comme observé précédemment au *Chapitre 4* par DRX *in-situ* sur le calcinat C-20Mo, le premier phénomène à 100 °C correspond à la déshydratation de Na_2MoO_4, $2H_2O$, il est associé à une perte de masse. Les autres, sans perte de masse, correspondent aux transformations allotropiques de Na_2MoO_4 (α,β,γ,δ) à partir de 470 °C jusqu'à 690 °C, sa température de fusion [5]. Lors du passage de la fritte de verre de l'état solide à l'état liquide surfondu observé à 577 °C, le Na_2MoO_4 est sous forme solide (β). Après la fusion de Na_2MoO_4, aucune évolution du flux thermique ni de la perte de masse n'est observée indiquant qu'aucune évolution des précurseurs ne s'est produite. De plus, aucun phénomène de cristallisation n'est mis en évidence (absence de pic exothermique).

Tableau 43 : Phénomènes endothermiques observés par ATD/ATG lors d'une élévation de température du mélange Na_2MoO_4 + F2.

Température °C caractéristique ATD (flux thermique)	Température °C caractéristique ATG (perte de masse)	Processus	Référence
100	100	Déshydratation H_2O	
470	Aucune perte de masse	Transformation allotropique de α-Na_2MoO_4 (cubique) en β-Na_2MoO_4 (orthorhombique)	[5]
577	Aucune perte de masse	Transition vitreuse	
650	Aucune perte de masse	Transformation allotropique de γ-Na_2MoO_4 (orthorhombique) en δ-Na_2MoO_4 (hexagonale)	[5]
698	Aucune perte de masse	Fusion de Na_2MoO_4	[5]

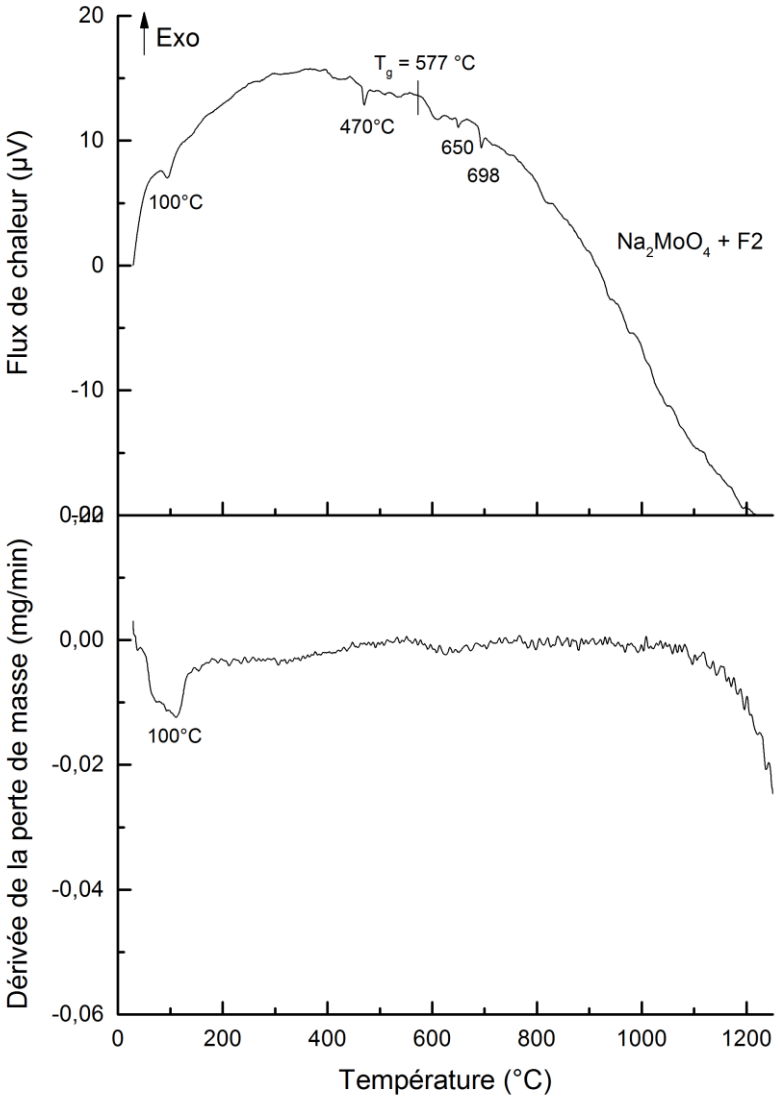
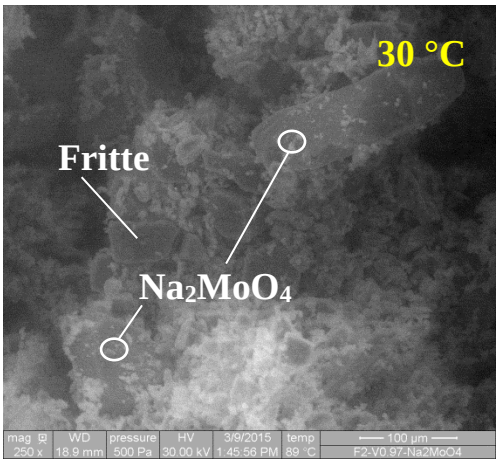


Figure 106 : Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique du mélange Na_2MoO_4 avec la fritte F2 pour un rapport masse fritte/masse verre (F/V) de 0,97.

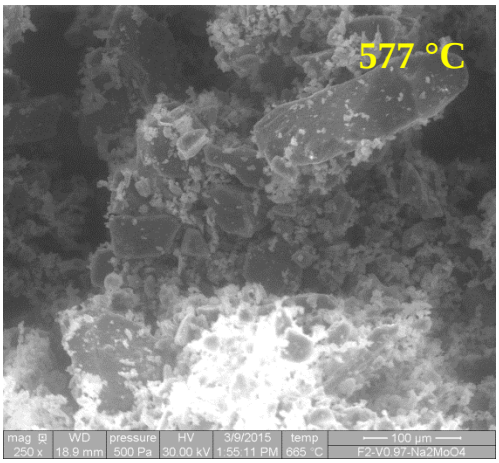
2.1.2. MEB-Environnemental

Afin de suivre l'évolution de la morphologie des composées intermédiaires réactionnels formés lors de la réaction entre Na_2MoO_4 et la fritte F2, une expérience par microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE) *in-situ* en température de l'ambiante jusqu'à 1200 °C selon une rampe de 50 °C/min a été réalisée. La Figure 107 présente les différents phénomènes et composés observés lors de la réaction ainsi que leur température associée. Avant le chauffage, le mélange est

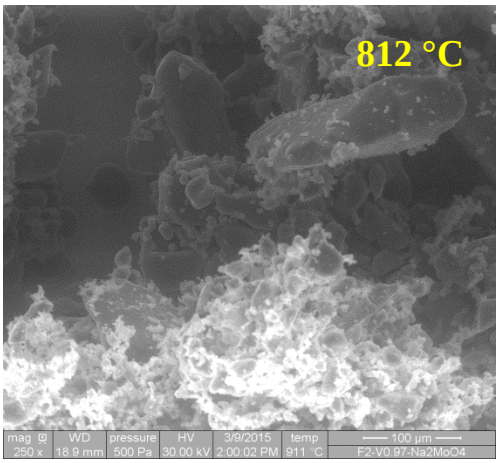
constitué d'une poudre de Na_2MoO_4 (contraste clair) dispersée au milieu de gros grains de fritte de verre F2 (contraste foncé). Lors du chauffage, la fusion de Na_2MoO_4 ainsi que le ramollissement de la fritte de verre F2 vers 800 °C (soit environ 200 °C au-dessus de sa température de transition vitreuse T_g) sont d'abord observés. Lorsque la fritte de verre est assez fluide (diminution de la viscosité de la fritte F2 entre T_g et 900 °C), l'imprégnation du Na_2MoO_4 par celle-ci est observée ce qui entraîne la formation de nappes de liquide de forme sphérique et leur coalescence sur une centaine de degrés. Puis, leur dissolution engendre un léger dégazage à 1000 °C et conduit à un verre homogène à 1060 °C. Ce dégazage est néanmoins étonnant car il a été vu par ATG que la réaction n'engendre pas de perte de masse. La volatilisation de Na_2MoO_4 est clairement envisagée, conformément aux résultats de S. Bordier basés sur des calculs thermodynamiques [6] .



Etat initial

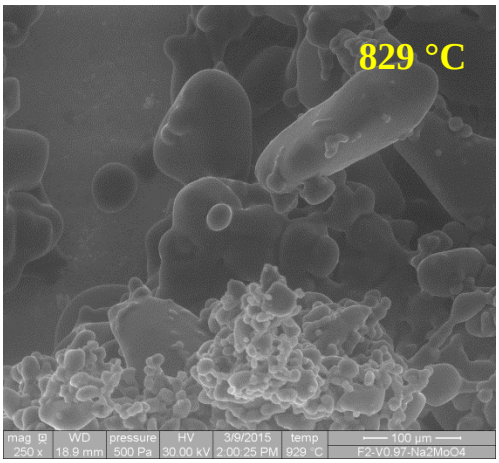


Transition vitreuse de la fritte de verre (T_g=577 °C)



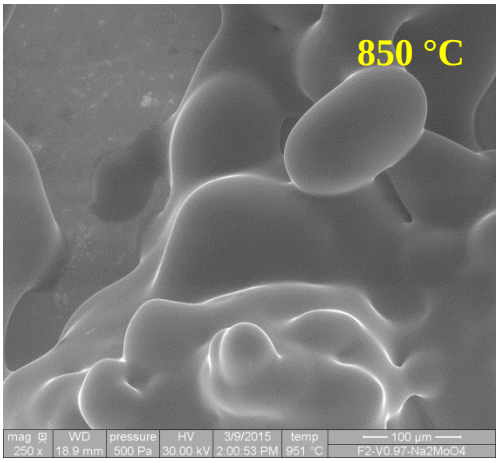
Début de ramollissement de la fritte de verre

Fusion de Na_2MoO_4 (T_{fusion}=687 °C)

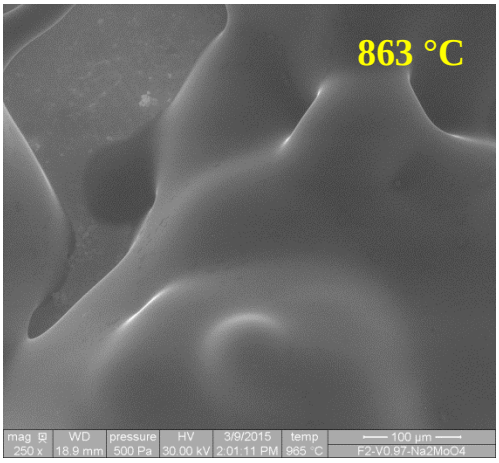


Ramollissement de la fritte de verre

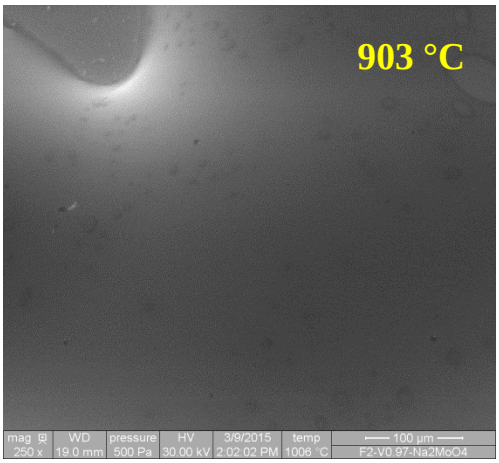
Fusion du Na_2MoO_4



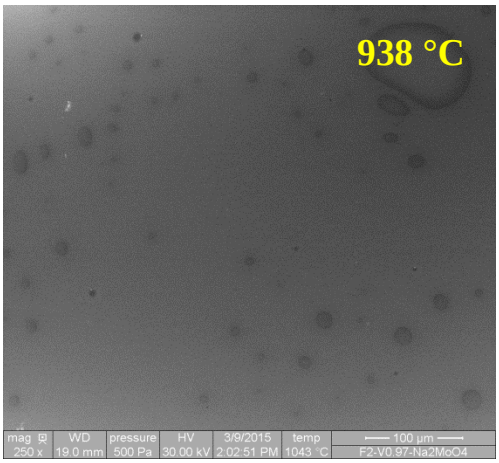
Dissolution de Na_2MoO_4



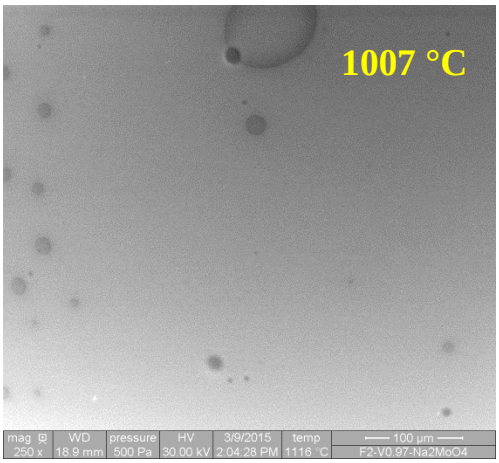
Dissolution de Na_2MoO_4



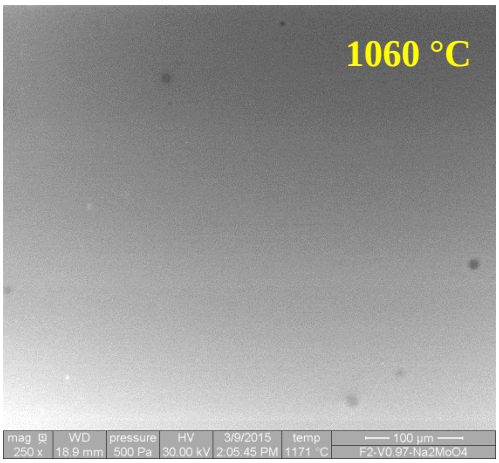
Formation de nappes de liquide de Na_2MoO_4



Coalescence des nappes de liquide de Na_2MoO_4



Dissolution de Na_2MoO_4 associée à un dégazage



Verre homogène

Figure 107 : Images acquises par microscopie électronique à balayage environnemental in-situ en température pour le mélange entre la fritte F2 et le composé pur Na_2MoO_4 avec un rapport masse fritte/masse de verre (F/V) de 0,97 (rampe 50 °C/min ; sous air, avec une pression de 500 Pa).

2.2. Description des mécanismes réactionnels par expériences ex-situ

Afin d'obtenir des informations quantitatives, la dissolution du Na_2MoO_4 est étudiée grâce à des tests de réactivité chimique en température de mélanges de Na_2MoO_4 et fritte de verre F2 à des températures de 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pour différentes durées (de 2 à 480 minutes). Les photographies des verres synthétisés sont présentées dans l'Annexe 5.

Ces échantillons ont été broyés et analysés selon diverses méthodes *ex-situ* dont les résultats sont exposés ci-après.

2.2.1. Evolution de la microstructure par DRX ex-situ

La microstructure des composés intermédiaires réactionnels est étudiée par DRX *ex-situ*[25]. Les diffractogrammes de Rayons X sont illustrés sur la Figure 108. Il est montré que la dissolution complète de Na_2MoO_4 intervient à 1000 °C après 480 minutes de test. Pour des temps et des températures inférieurs, l'ensemble des mesures révèle la présence de Na_2MoO_4 sous forme α-cubique anhydre et/ou hydratée non dissous dans le verre. Aucune nouvelle phase cristalline, potentiellement créée par réaction entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre, n'est mise en évidence. Le Na_2MoO_4, à l'état liquide aux températures considérées pour les traitements thermiques (690 °C [5]) recristallise sous forme α-cubique au refroidissement comme le montrent les pics de diffraction observés sur la Figure 108. Le Na_2MoO_4, $2H_2O$ s'est quant à lui formé pendant l'intervalle de temps entre le traitement thermique et la mesure par DRX (quelques semaines).

Remarquons que la faible quantité de poudre récupérée à la fin des expériences de traitements thermiques (après broyage du verre) rend difficile l'insertion d'un standard interne (silicium) qui permettrait de quantifier par affinements Rietveld la proportion de Na_2MoO_4 non dissous dans le verre ainsi que la proportion d'amorphe. En revanche, une stratégie alternative basée sur l'analyse microsonde de la matrice vitreuse des échantillons permet de tracer la dissolution du molybdène (présent uniquement dans le précurseur Na_2MoO_4) en fonction du temps et de la température comme il sera vu au paragraphe 2.2.3.

[25] Nous soulignons la difficulté à quantifier la dissolution de Na_2MoO_4 dans la fritte par expérience de DRX *in-situ.* Plusieurs raisons peuvent être soulevées pour expliquer cela. D'une part, le Na_2MoO_4, sous forme liquide à 690 °C, ne peut par conséquent être quantifié par DRX *in-situ* au-delà de 700 °C. D'autre part, la très faible proportion initiale de Na_2MoO_4 (3 % mass.) dans le mélange par rapport à la fritte de verre (97 % mass.) peut entraîner un passage en dessous du seuil de détection des phases (aspect lié à la sensibilité de l'appareillage). De plus, le caractère liquide de la fritte de verre au-delà de la transition vitreuse (577 °C) peut engendrer des mouvements dans la cupule et perturber l'acquisition des données. Pour l'ensemble de ces raisons, la nécessité de réaliser des tests *ex-situ* en température est confirmée.

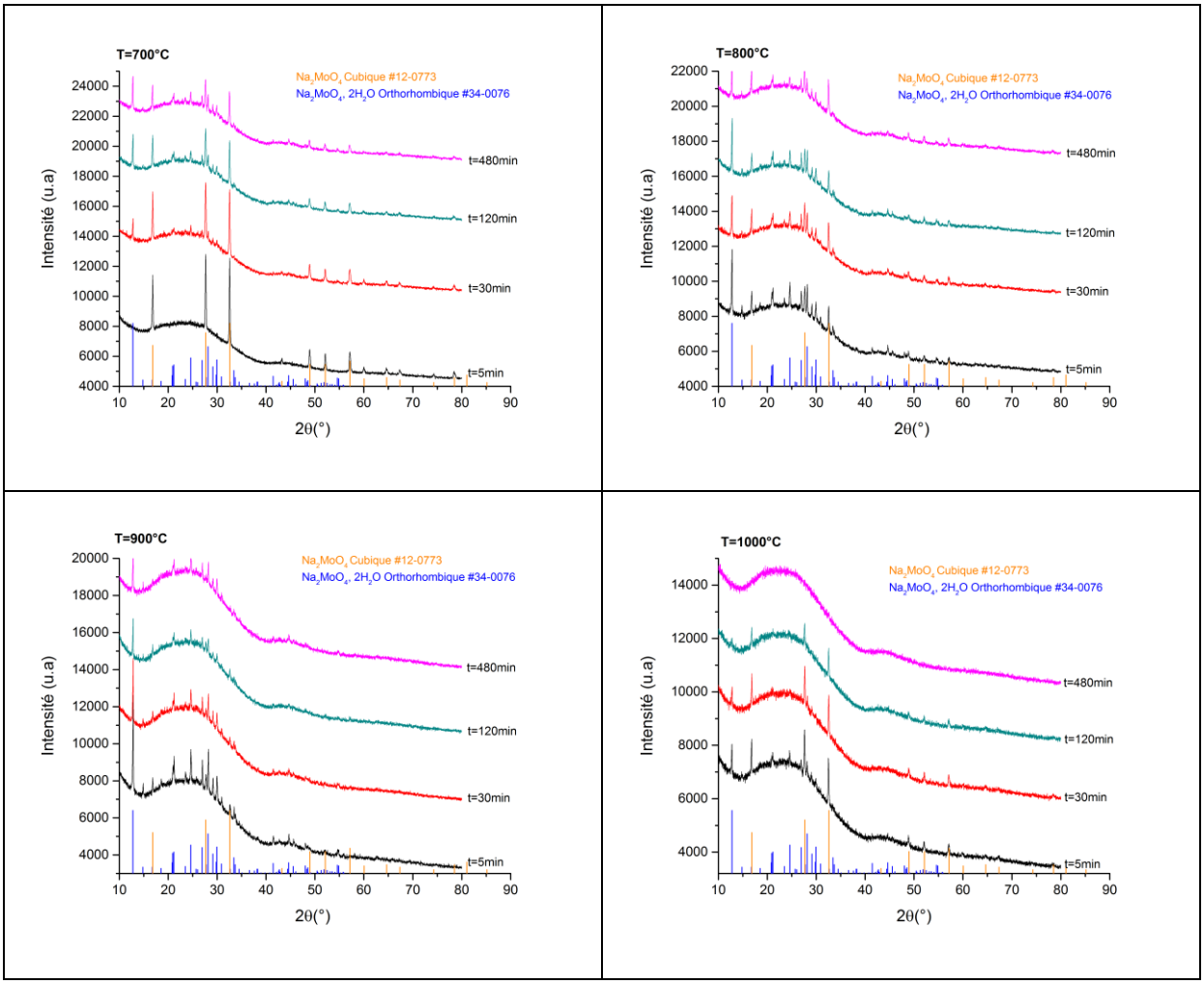


Figure 108 : Diffractogrammes de Rayons X ex-situ acquis sur les échantillons de verre obtenus à l'issue des tests de réactivité chimique entre la fritte de verre F2 et le composé pur Na_2MoO_4 pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,97.

2.2.2. Evolution de la structure du verre par RMN MAS ^{27}Al, ^{23}Na et ^{11}B

Des études par RMN MAS ^{27}Al, ^{23}Na et ^{11}B ont été réalisées. Les résultats issus des traitements thermiques à 1000 °C sont illustrés sur la Figure 109. Ceux obtenus aux autres températures sont reportés dans l'Annexe 6.

L'étude par RMN MAS ^{27}Al révèle que quels que soient la température du traitement thermique ou le temps de maintien, la dissolution du Na_2MoO_4 dans le verre n'a pas d'influence sur l'environnement local de l'aluminium (absence de décalage au niveau des spectres). Les spectres présentent le pic situé à 55 ppm associé à l'aluminium AlO_4^- en coordinence 4 dans le verre.

L'étude par RMN MAS ^{23}Na permet de suivre la dissolution du Na_2MoO_4. Lorsqu'il n'est pas encore dissous (de t=5 à 120 minutes), les spectres montrent qu'il est présent sous forme anhydre (α-cubique)

et/ou hydraté dans le verre. Pour un temps de 480 minutes, l'absence d'épaulement sur le spectre met en évidence la dissolution complète de Na_2MoO_4 dans le verre. Ce résultat est conforme à celui obtenu par DRX. De plus, l'environnement local du sodium dans le verre n'est pas modifié par l'incorporation du molybdate de sodium. Les spectres superposent en effet celui de la fritte de verre F2.

Les spectres acquis par RMN ^{11}B montrent que l'incorporation du Na_2MoO_4 dans le verre n'a pas d'influence sur la structure du réseau boraté. La quantité d'unités $[BO_4]^-$ dans le verre reste constante (~69 %) et sensiblement égale à celle contenue dans la fritte F2 (70 %).

En outre, il est à noter que le caractère constant des unités $[BO_4]^-$ lors de l'incorporation du molybdate de sodium permet de conserver une stabilité du réseau vitreux. Ceci a pour effet de ne pas faire varier la température de transition vitreuse entre la fritte F2 (577 °C) et le verre final issu du test de réactivité à 1000 °C pendant 480 minutes (571 °C) (cf. courbe ATD en Annexe 7). La différence observée n'est pas significative, car elle est du même ordre que l'incertitude de la mesure de la température (±6 °C). Les variations de viscosité du mélange Na_2MoO_4 et F2 dans la gamme [700-1000 °C] peuvent par conséquent être assimilées à celles de la fritte F2 (cf. Figure 102).

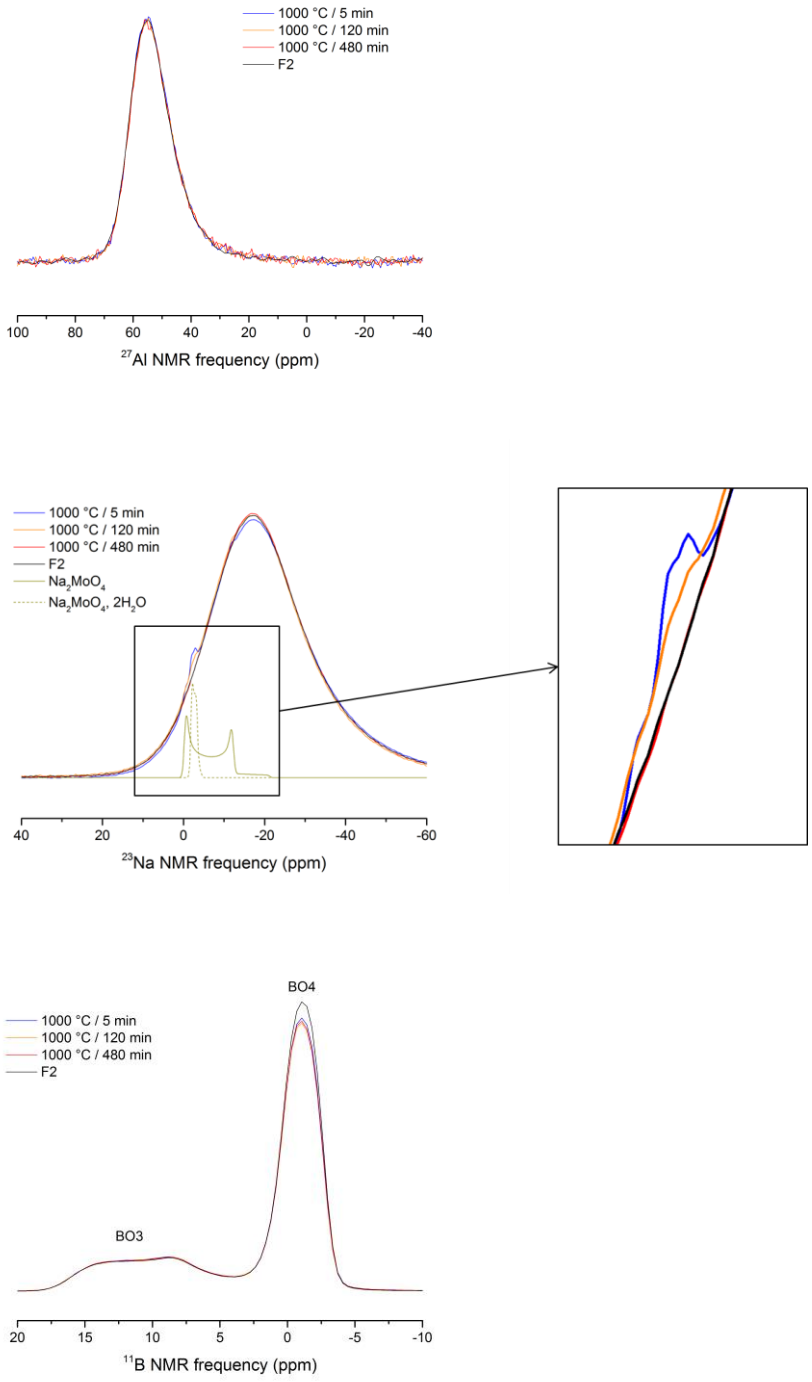


Figure 109 : Spectres RMN MAS ^{27}Al, ^{23}Na et ^{11}B des verres issus des tests de réactivité entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre F2 pour différents temps à 1000 °C avec un rapport F/V=0,97.

2.2.3. Evolution de la composition chimique des verres par microsonde

Les verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et Na_2MoO_4 ont été analysés en mode défocalisé (fenêtre 10 x10 μm) dans 20 zones homogènes de la matrice vitreuse (cf. méthodologie au *Chapitre 3*, §3.7.). Cette méthodologie permet de déterminer l'évolution des concentrations en molybdène incorporées dans la fritte de verre en fonction du temps et de la température comme illustré sur la Figure 110. Les variabilités relativement faibles révèlent l'homogénéité de la dissolution du molybdène pour l'ensemble des températures et temps de maintien testés. Une forte augmentation du pourcentage de molybdène dissous dans le verre est en particulier observée entre 800 °C et 900 °C. Ceci révèle notamment une augmentation de la solubilité de l'oxyde de molybdène avec la température. Cette solubilité augmente avec le temps jusqu'à atteindre un équilibre d'autant plus rapide que la température est élevée (nette augmentation de la pente à 900 °C). L'atteinte de la solublité maximale de Na_2MoO_4 entre 240 et 480 minutes à 1000 °C mise en évidence par microsonde correspond à une valeur inférieure à celle attendue par bilan massique si tout le Na_2MoO_4 était incorporé dans le verre. Ce résultat n'est pas en accord avec l'absence de pic de diffraction à 1000 °C pour 480 minutes de test sur le diffractogramme de la Figure 108. Cette absence peut s'expliquer de deux façons. La première hypothèse est que la très faible proportion initiale de Na_2MoO_4 (3 % mass.) dans le mélange par rapport à la fritte de verre (97 % mass.) peut entraîner un passage en dessous du seuil de détection en DRX au fur et à mesure de l'incorporation de Na_2MoO_4 dans le verre. La seconde hypothèse est une possible volatilisation de Na_2MoO_4 entre 240 et 480 minutes, comme observé lors de l'expérience en MEBE.

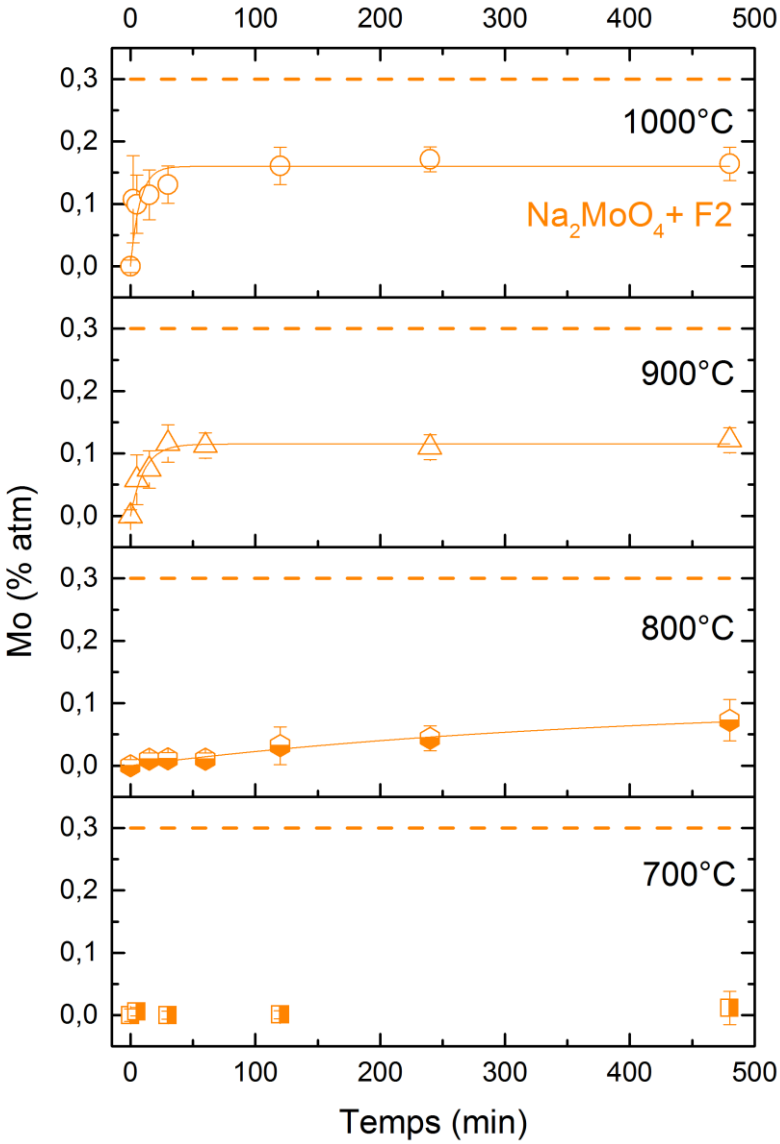


Figure 110 : Analyses microsonde permettant de déterminer l'évolution du % atomique de Mo incorporé dans les verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le composé Na_2MoO_4 en fonction du temps et de la température pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,97. La ligne en pointillés correspond au % atomique de molybdène théorique (0,30) dans le verre final. La ligne solide représente le fit des données avec l'Équation 56 comme discuté dans la partie 5.

3. Réactivité entre fritte de verre et calcinat enrichi en MoO_3

Pour déterminer l'influence que pourrait avoir la dissolution des aluminates de sodium contenus dans le calcinat ($NaAlO_2$ et $NaAl_6O_{9,5}$) sur celle du molybdate de sodium Na_2MoO_4, des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20Mo traité thermiquement à 1000 °C au préalable (C-20MoTT) ont également été réalisés. L'évolution thermique et massique de ce mélange ainsi que la morphologie de la réaction sont étudiées de la même manière selon diverses méthodes *in-situ* en température exposées ci-après.

3.1. Description des mécanismes réactionnels par expériences in-situ en température

3.1.1. ATD/ATG

L'évolution de la réaction en température entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 est étudiée par analyses thermique différentielle et analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) selon une rampe de 10 °C/min (cf. Figure 111). La courbe ATD met en évidence plusieurs phénomènes endothermiques associés aux transformations du calcinat seul résumés dans le Tableau 44. Ces événements sont moins marqués dans le mélange avec la fritte de verre car celui-ci contient une faible quantité de calcinat (11 % massique). Le premier phénomène à 94 °C, associé à une perte de masse, correspond à la perte en eau du calcinat. Comme il a été mis en évidence au *Chapitre 4*, le deuxième pic, maximal à 250 °C, associé à une perte de masse, est relié à la décomposition de $Al(OH)_3$ et traduit l'hydratation du calcinat C-20MoTT au moment de l'étude. Ce constat avait également été fait au *Chapitre 4* lors de l'étude du calcinat C-20MoTT par DRX *in-situ*. Ensuite, le pic à 476 °C, sans perte de masse, correspond à la transformation allotropique de la forme α vers la forme β du Na_2MoO_4 qui, présent en trop faible quantité dans le calcinat, lui-même en faible quantité dans le mélange avec la fritte, ne permet pas d'observer les autres transformations allotropiques (γ,δ) et sa fusion à 690 °C mises en évidence précédemment. Après le passage par la transition vitreuse de la fritte (577 °C), aucune évolution du flux thermique ni de la perte de masse n'est observée indiquant qu'aucune évolution des précurseurs ne s'est produite. De plus, aucun phénomène de cristallisation n'est observé (absence de pic exothermique). Notons que la perte de masse maximale à 674 °C observée dans le cas du calcinat seul C-20MoTT pourrait trouver une explication dans un phénomène de décarbonatation déclenché par réaction avec l'alumine amorphe. Il a en effet été vu au *Chapitre 4* la possibilité que les calcinats s'hydratent sous forme de carbonates au contact de l'air. Ceci peut être comparé aux travaux de J. Grynberg qui montrent une décarbonatation à plus basse température en présence de silice [7].

Tableau 44 : Phénomènes endothermiques observés par ATD/ATG lors d'une élévation de température du mélange C-20MoTT + F2.

Température °C caractéristique ATD (flux thermique)	**Température °C caractéristique ATG (perte de masse)**	**Processus**	**Référence**
94	94	Déshydratation H_2O	
250	246	Décomposition $Al(OH)_3$	[8]
476	Aucune perte de masse	Transformation allotropique de α-Na_2MoO_4 (cubique) en β-Na_2MoO_4 (orthorhombique)	[5]
517	Aucune perte de masse	Transition vitreuse	

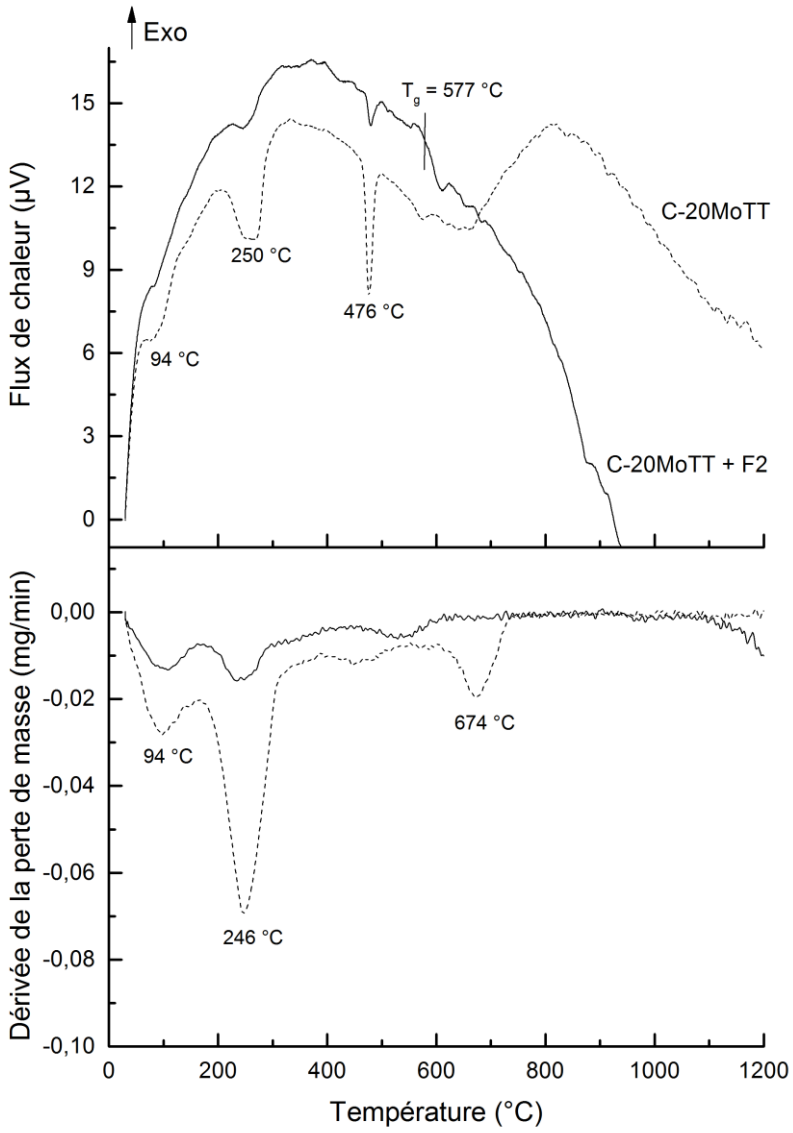
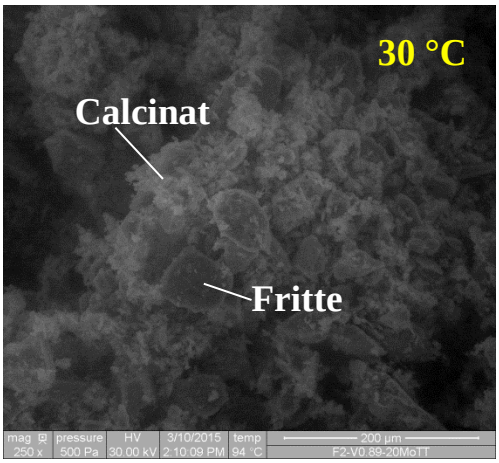


Figure 111 : Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique du calcinat C-20MoTT seul et en réaction avec de la fritte de verre F2 pour un rapport F/V=0,89.

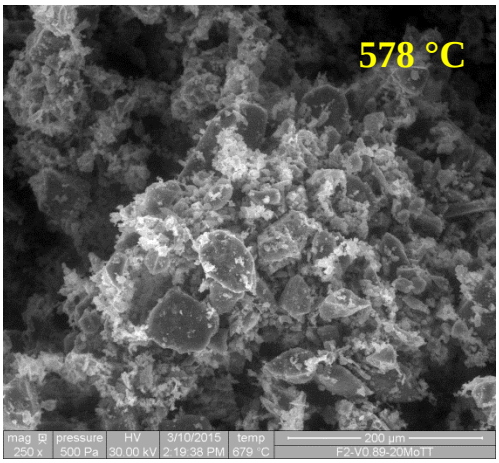
3.1.2. MEB-Environnemental

Comme effectué précédemment avec le Na_2MoO_4, l'objectif de cette étude par MEB Environnemental *in-situ* en température est d'observer toutes les étapes du mécanisme réactionnel de dissolution du calcinat C-20MoTT ($NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$ et Na_2MoO_4) dans la fritte de verre et de déterminer l'éventuelle formation d'intermédiaires réactionnels . A nouveau, la montée en température est réalisée avec une rampe de 50 °C/min de l'ambiante jusqu'à 1200 °C, sous air et les images sont

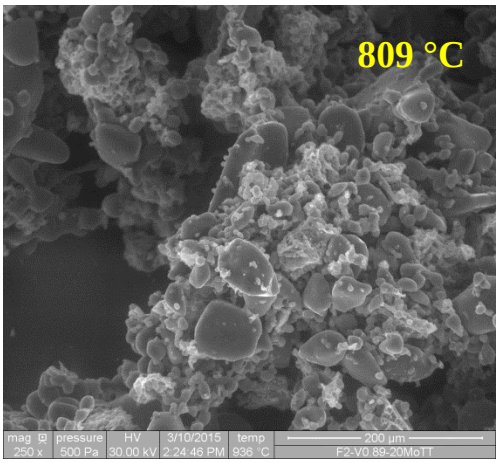
enregistrées toutes les cinq secondes. Notons que même si le rapport F/V est respecté macroscopiquement, localement, différents rapports calcinat-fritte de verre peuvent être présents de par la dispersion des grains de frittes de verre et de calcinat. La Figure 112 présente les différents phénomènes observés lors de la réaction ainsi que leur température associée. Avant le chauffage, le mélange est constitué d'une poudre de calcinat (contraste clair) dispersée au milieu des grains de fritte de verre F2 (contraste foncé). Lors du chauffage, le ramollissement de la fritte de verre F2 vers 800 °C est observé, comme précédemment, et une diminution de l'aspect anguleux des grains de calcinat dû à la fusion de Na_2MoO_4. Lorsque la fritte devient assez fluide, l'étape d'imprégnation du calcinat par la fritte de verre est observée à partir de 850 °C. Ceci est à relier avec la forte diminution de la viscosité de la fritte observée entre sa température de transition vitreuse (~600 °C) et 900 °C sur la Figure 102. L'imprégnation du calcinat entraîne la formation de nappes de liquide de Na_2MoO_4 dans le verre. Ces nappes coalescent jusqu'à 1100 °C. Il est constaté qu'en fin de réaction le calcinat ne s'est pas complètement dissous et qu'il cristallise dans les zones de faibles épaisseurs de verre. En dehors de ces zones, un palier en température de dix minutes à 1120 °C permet de dissoudre le Na_2MoO_4 (disparition des nappes de liquide) et d'homogénéiser le verre.



Etat initial

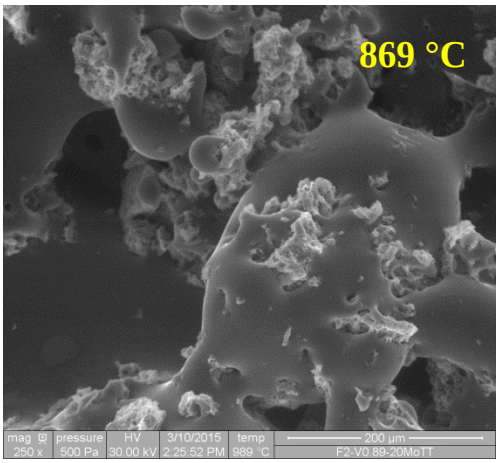


Transition vitreuse de la fritte de verre (Tg=577 °C)

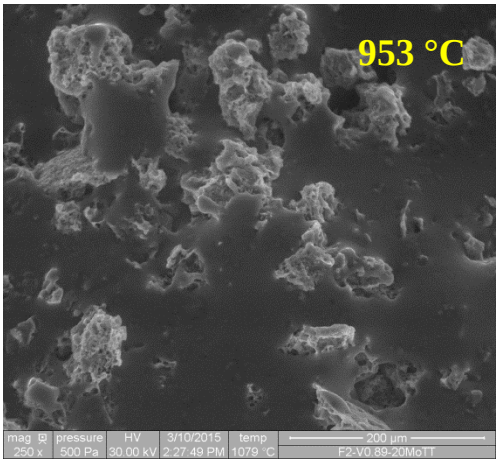


Début de ramollissement de la fritte de verre

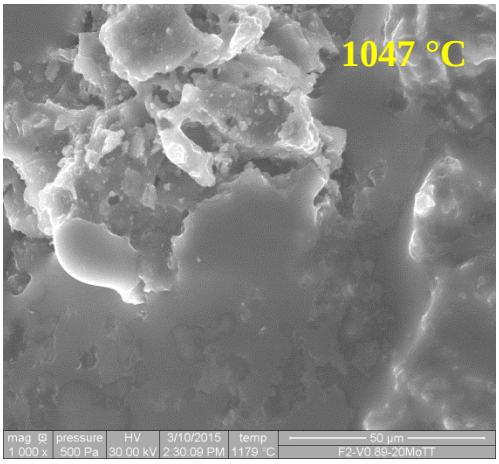
Fusion de Na_2MoO_4 (T_{fusion}=687 °C)



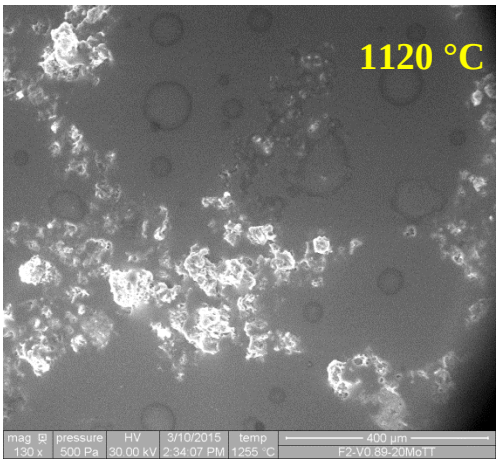
Imprégnation du calcinat dans la fritte



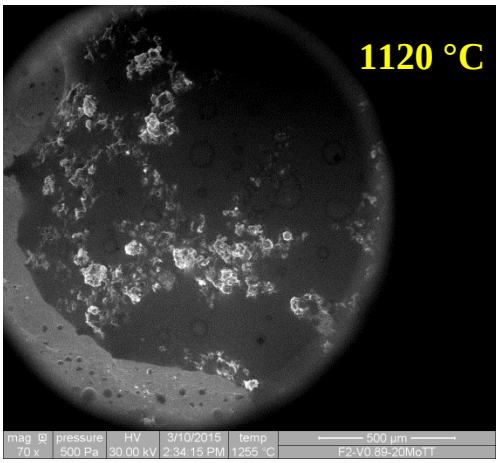
Imprégnation du calcinat dans la fritte

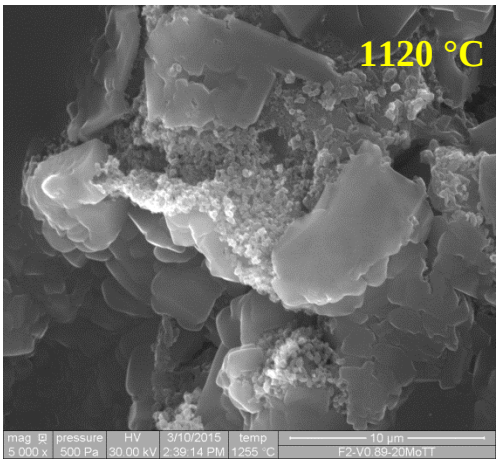


Formation de nappes de liquide de Na_2MoO_4

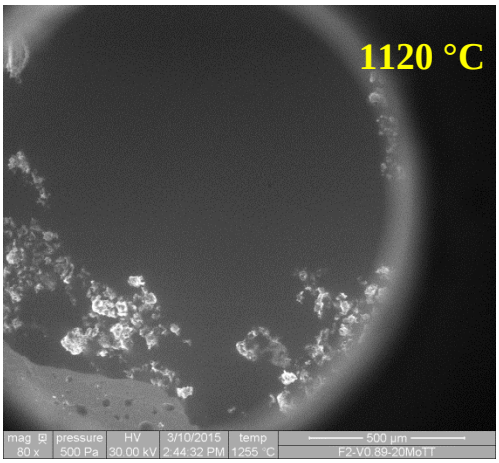


Coalescence des nappes de liquide de Na_2MoO_4





Cristallisation du calcinat non dissous dans les zones de faible épaisseur de verre



Dissolution de Na_2MoO_4 après 10min de palier à 1120 °C

Verre homogène sauf dans les zones de faible épaisseur de verre

Figure 112 : Images acquises par microscopie électronique à balayage environnemental in-situ en température pour le mélange entre la fritte F2 et le calcinat C-20MoTT avec un rapport masse fritte/masse de verre (F/V) de 0,89 (rampe 50 °C/min ; sous air, avec une pression de 500 Pa).

3.1.3. Microtomographie X in-situ en température

Afin de vérifier si les observations surfaciques réalisées au MEB-Environnemental sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon, une expérience par microtomographie X au synchrotron ESRF a été réalisée permettant d'observer la morphologie de la réaction dans le volume. Le mélange de précurseurs est introduit dans un creuset en alumine de 1,7 mm de diamètre extérieur. Les granulométries de la fritte de verre (>100 µm) et du calcinat (>100 µm) ont volontairement été

exacerbées afin de mieux visualiser les phénomènes. L'expérience est réalisée selon une rampe de 20 °C/min jusqu'à 1200 °C. La Figure 113 représente les clichés d'une même section du volume suivie en température. Les résultats montrent le passage par la transition vitreuse de la fritte de verre et son ramollissement au-dessus de 700 °C (les grains de fritte ne sont plus distincts et ont fondu pour former la matrice vitreuse). Une faible réactivité entre le calcinat et la fritte de verre est constatée jusqu'à 1000 °C. Il est nécessaire que la fritte mouille complétement les grains de calcinat pour entamer la réaction de dissolution du calcinat dans la fritte (cliché à 1036 °C). Le verre est homogène à 1100 °C sur tout le diamètre du creuset (1,7 mm).

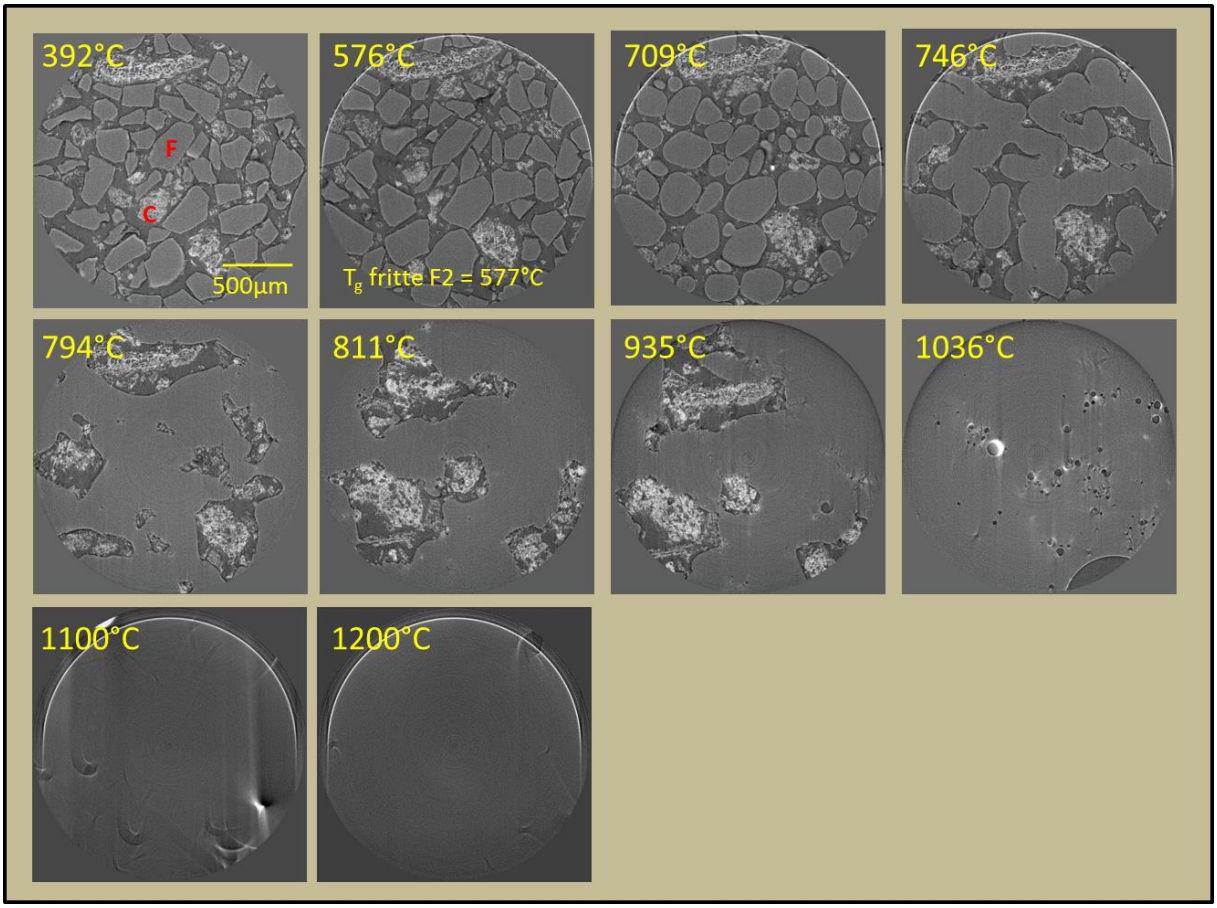


Figure 113 : Clichés d'une section du mélange C-20MoTT + F2 (F/V=0,90) acquis par microtomographie X in-situ en température (ESRF-ligne ID19). Les grains de calcinat sont notés (C) et ceux de fritte de verre sont notés (F).

L'ensemble de ces expériences *in-situ* permet de décrire d'une part les évolutions thermiques et massiques de la réaction entre le calcinat et la fritte de verre, et d'autre part, la morphologie de la réaction en surface et dans le volume. Néanmoins, l'hétérogénéité du calcinat et sa faible proportion dans le mélange (11 % mass.) ne permettent pas de suivre précisément, ni quantifier, en fonction de la température, la dissolution de chaque phase initialement contenues dans le calcinat ($NaAlO_2$,

$NaAl_6O_{9,5}$ et Na_2MoO_4). Pour cela, des tests de réactivité à 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C pour divers temps de maintien (de 2 à 480 minutes) ont été réalisés comme précédemment avec Na_2MoO_4 seul. Les photographies des verres synthétisés sont présentées dans l'Annexe 5. Les résultats obtenus après mesures *ex-situ* par DRX, microsonde et RMN MAS sur les échantillons broyés sont exposés ci-après.

3.2. DRX ex-situ et quantification des phases par affinement Rietveld

Les phases cristallines identifiées sur les diffractogrammes représentés sur la Figure 114 sont des phases initialement présentes dans le calcinat ($NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$, Na_2MoO_4). Aucune autre phase issue d'une réaction entre le calcinat et la fritte de verre ne s'est formée. La présence de $Al(OH)_3$ met en évidence la réhydratation de certains échantillons au moment de l'analyse.

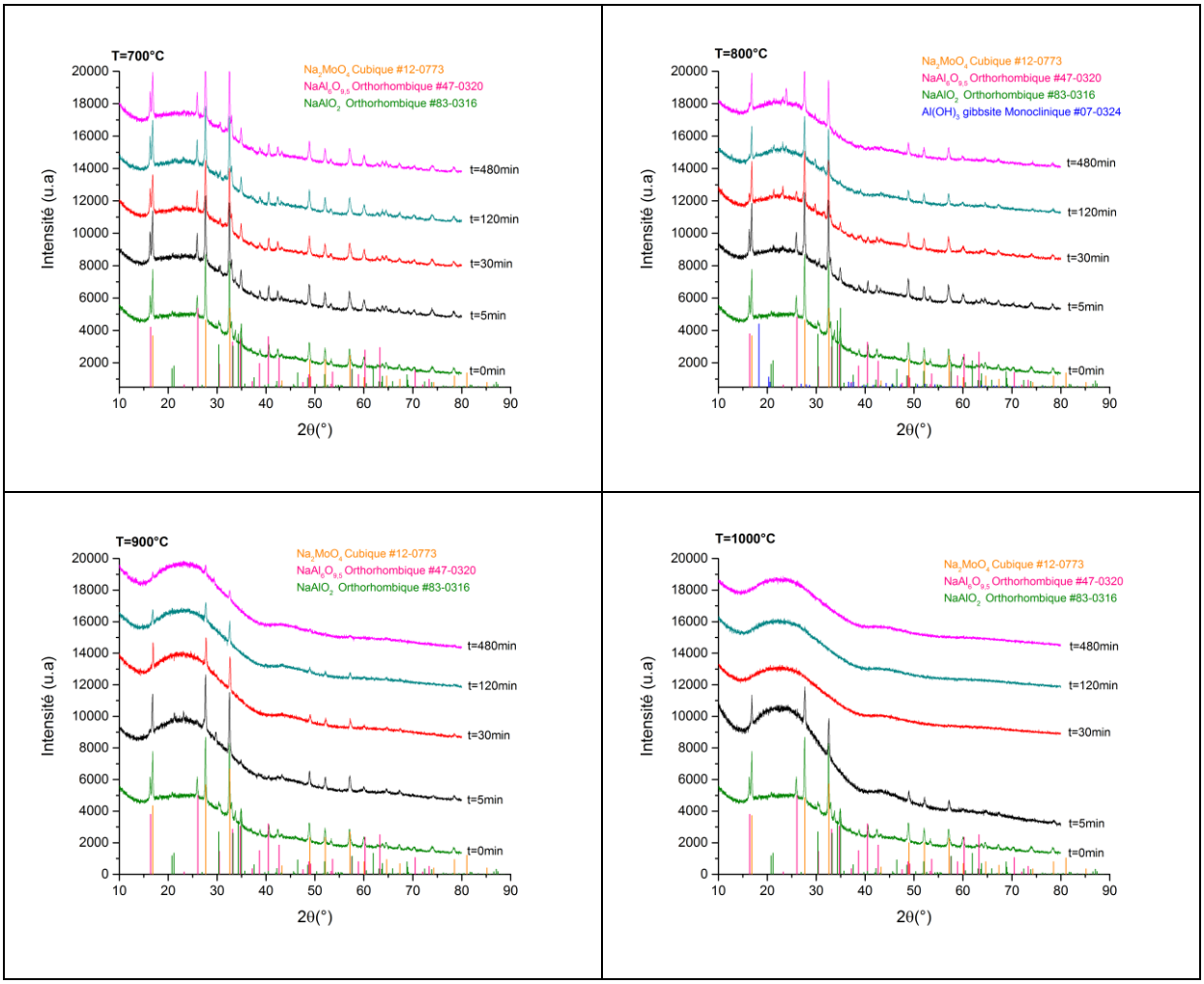


Figure 114 : Diffractogrammes de Rayons X ex-situ acquis sur les échantillons de verre obtenus à l'issue des tests de réactivité chimique entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,89. Le diffractogramme du mélange mécanique (t=0min) est également ajouté comme référence.

La proportion des phases cristallines identifiées sur les diffractogrammes de la Figure 114 a été quantifiée par affinement de type Rietveld. Les résultats de ces affinements sont récapitulés dans le Tableau 45 et illustrés sur la Figure 115. Ces proportions de phases cristallines non dissoutes permettent de décrire quantitativement l'évolution de la dissolution des phases cristallines en fonction du temps et de la température. Il est montré que les phases aluminates de sodium sont dissoutes pour des temps et des températures inférieurs à ceux de Na_2MoO_4. La phase $NaAlO_2$ est la première phase à se dissoudre complètement. Sa dissolution complète intervient après 480 minutes de test à 700 °C ou 5 minutes à 800 °C. S'ensuit la dissolution complète de $NaAl_6O_{9,5}$ après 5 minutes de test à 900 °C. La présence de Na_2MoO_4 n'est plus observée après 30 minutes de test à 1000 °C sous réserve d'une possible volatilisation de Na_2MoO_4 aux temps longs à cette température comme il a été précédemment mis en évidence dans la partie 2.

Tableau 45 : Taux de fractions cristallines des phases présentes dans les échantillons de verres à l'issue des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT en fonction du temps et de la température pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,89. Les fractions massiques des phases sont normalisées par rapport à la totalité des phases cristallines présentes, les fractions amorphes ne sont pas considérées. LD signifie limite de détection.

T°C	temps (min)	$NaAlO_2$	$NaAl_6O_{9,5}$	Na_2MoO_4	$Al(OH)_3$
700	5	16,54 ± 1,31	49,73 ± 1,39	33,73 ± 0,65	<LD
700	30	7,37 ± 1,16	56,00 ± 1,76	36,63 ± 0,78	<LD
700	120	5,33 ± 0,65	60,06 ± 1,78	34,61 ± 0,66	<LD
700	480	<LD	64,76 ± 1,49	35,24 ± 0,55	<LD
800	5	<LD	63,55 ± 1,72	36,45± 0,65	<LD
800	30	<LD	51,33 ± 2,72	45,23 ± 1,37	3,44 ± 1,42
800	120	<LD	25,18 ± 1,65	74,82 ± 1,8	<LD
800	480	<LD	27,53 ± 1,69	61,76 ± 1,47	10,71 ± 0,41
900	5	<LD	<LD	100	<LD
900	30	<LD	<LD	100	<LD
900	120	<LD	<LD	100	<LD
900	480	<LD	<LD	100	<LD
1000	5	<LD	<LD	100	<LD
1000	30	<LD	<LD	<LD	<LD
1000	120	<LD	<LD	<LD	<LD
1000	480	<LD	<LD	<LD	<LD

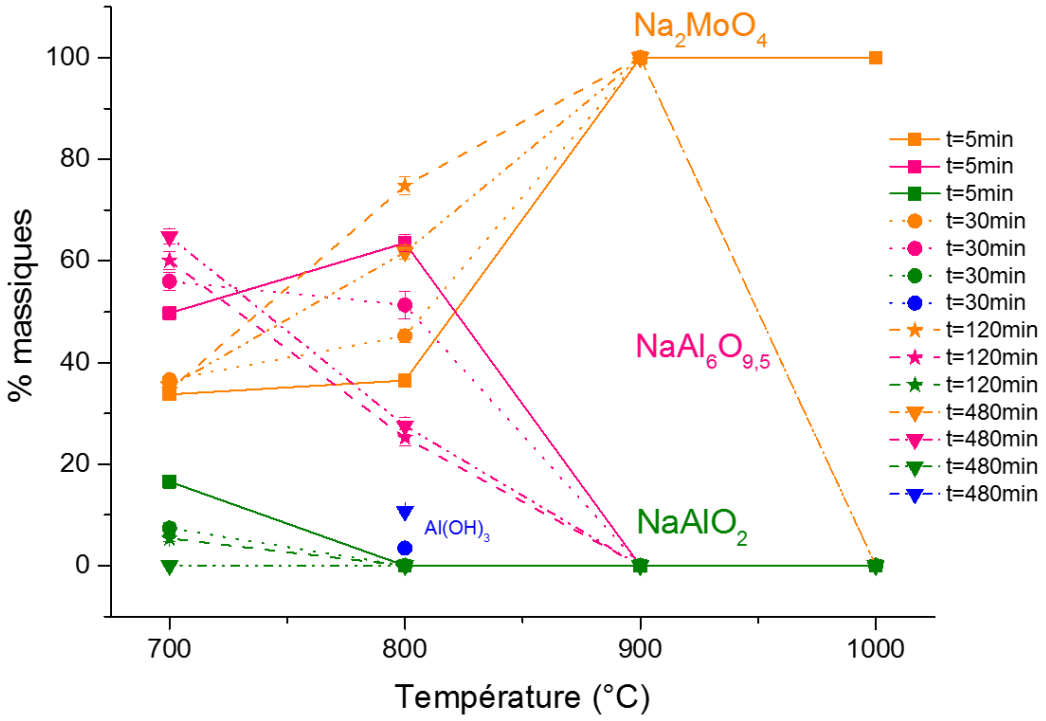


Figure 115 : Evolution des taux de fractions cristallines des phases présentes dans les échantillons de verres à l'issue des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT en fonction du temps et de la température pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,89.

Remarquons que, comme précédemment avec Na_2MoO_4 seul, la faible quantité de poudre récupérée à la fin des expériences de traitements thermiques (après broyage du verre) rend difficile l'insertion d'un standard interne (silicium) qui permettrait de quantifier par affinements Rietveld la proportion d'amorphe en plus de celles des phases cristallines. Cette information sur l'amorphe peut être étudiée par RMN MAS ^{27}Al des verres comme décrit au paragraphe suivant.

3.3. RMN MAS

Les échantillons ont également été analysés par RMN MAS ^{27}Al et ^{23}Na afin de quantifier la proportion de phases cristallines du calcinat non dissoutes dans le verre et la proportion d'amorphe en fonction du temps et de la température. La RMN MAS ^{11}B permet quant à elle de suivre l'influence de la dissolution des phases cristallines sur le réseau boraté. L'homogénéité des poudres analysées par RMN a été vérifiée (cf. Annexe 9).

3.3.1. RMN MAS ^{27}Al

La RMN MAS ^{27}Al permet de suivre la dissolution des phases aluminates ($NaAlO_2$ et $NaAl_6O_{9,5}$) présentes initialement dans le calcinat en fonction de la température (cf. Figure 116). A 700 °C, seule la phase $NaAlO_2$, caractérisée par une diminution du pic à 80 ppm, initie sa dissolution. Elle diminue drastiquement en proportion entre 5 et 30 minutes de test. A 800 °C, le $NaAlO_2$ est dissous complètement pour des temps supérieurs à 5 minutes. La phase $NaAl_6O_{9,5,}$ caractérisée par la présence d'aluminium en coordinence 6 (AlO_6) à 6 ppm et d'aluminium en coordinence 4 (AlO_4) à 51 ppm, se dissout entre 5 et 480 minutes de test à 800 °C ce qui entraîne une chute du pic des AlO_6 et l'augmentation de l'intensité du pic des AlO_4 par intégration des AlO_6 dans le verre. A 900 °C, le $NaAlO_2$ est complètement dissous et le $NaAl_6O_{9,5}$ nécessite 30 minutes de test pour se dissoudre complètement. A 1000 °C, l'ensemble des phases aluminates de sodium est dissous, seul le pic caractéristique des AlO_4 du verre est observé.

Afin d'extraire les proportions relatives des phases les unes par rapport aux autres du point de vue de l'aluminium, les différents spectres RMN ont été déconvolués selon l'exemple sur la Figure 117. Les résultats des quantifications sont présentés en Annexe 10. Une quantité croissante d'amorphe (verre en cours de formation) est observée au fur et à mesure de la dissolution du calcinat par augmentation du temps et de la température des tests. Les résultats de quantification des phases cristallines sont conformes aux observations de DRX. Les pourcentages résiduels déterminés pour $NaAl_6O_{9,5}$ à 900 °C et 1000 °C montrent que cette phase présente une quantité dans le mélange inférieure au seuil de détection de la DRX.

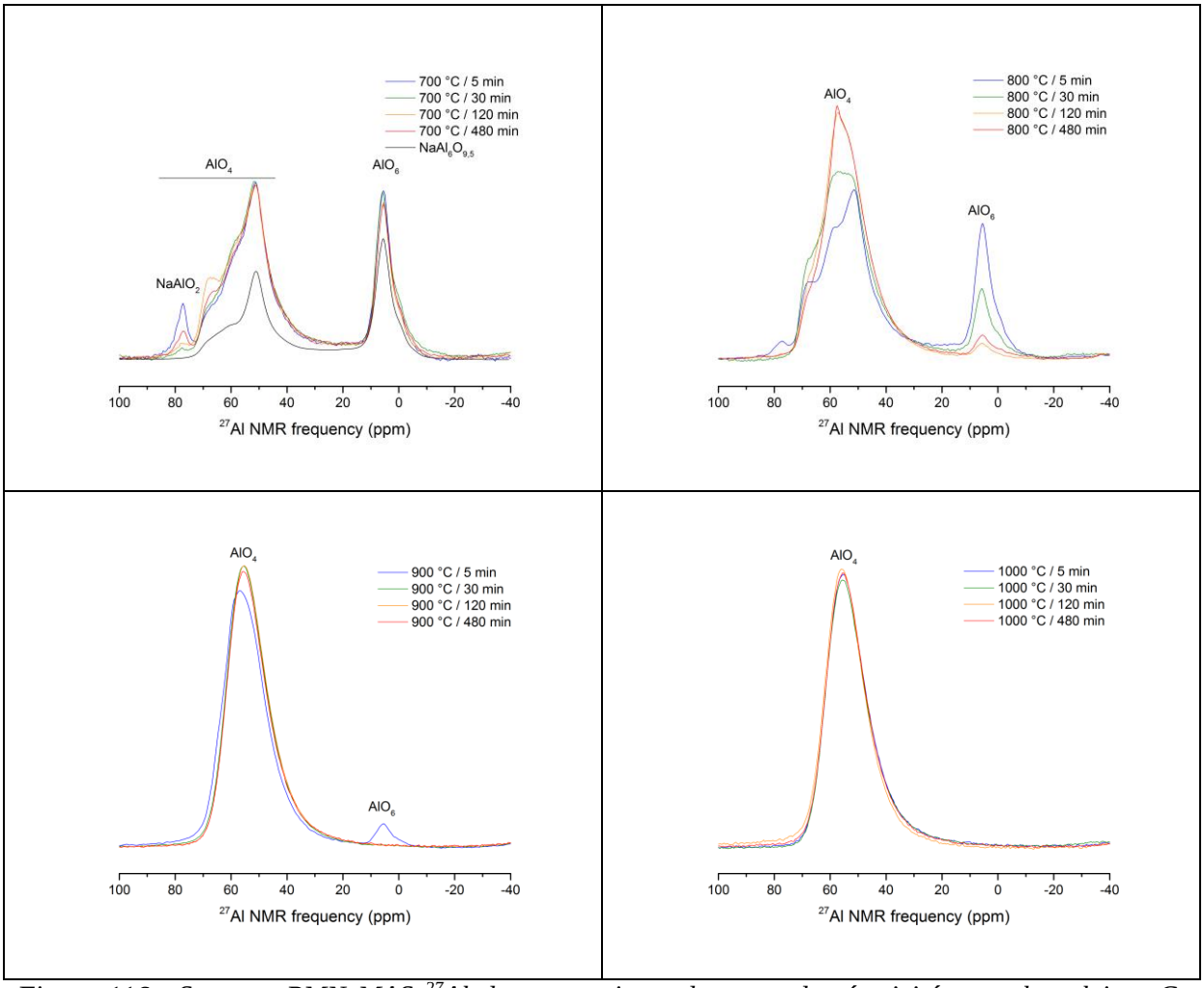


Figure 116 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des verres issus des tests de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un F/V=0,89.

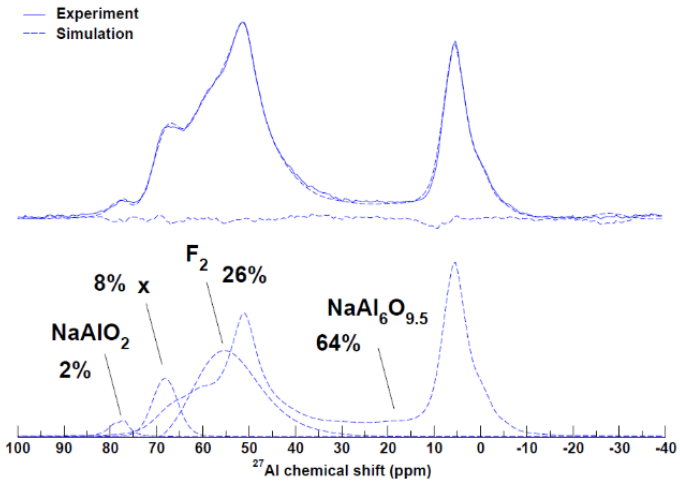


Figure 117 : Exemple de déconvolution des spectres acquis par RMN MAS ^{27}Al sur les verres issus des tests de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un F/V=0,89. Ici il s'agit de l'échantillon maintenu 120 minutes à 700 °C.

3.3.2. RMN MAS ^{23}Na

La RMN MAS ^{23}Na permet de suivre la dissolution des phases $NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$,Na_2MoO_4 et $Na_2MoO_4,2H_2O$ présentes initialement dans le calcinat (cf. Figure 118). Conformément aux résultats de DRX, l'absence de Na_2MoO_4 après 30 minutes de test à 1000 °C est observée. Pour suivre la dissolution des autres phases et déterminer les proportions relatives des phases les unes par rapport aux autres, il est nécessaire de déconvoluer les spectres RMN comme le montre l'exemple sur la Figure 119. Les très faibles pourcentages de phases cristallines (cf. Annexe 11) obtenus soulignent la difficulté à suivre la dissolution du calcinat vis-à-vis du noyau sodium. Toutefois, les résultats s'accordent avec l'ordre de dissolution des phases déterminé par DRX et RMN MAS ^{27}Al. De plus, comme en RMN ^{27}Al, une quantité croissante d'amorphe caractéristique du verre est observée au fur et à mesure de la dissolution du calcinat par augmentation du temps et de la température des tests.

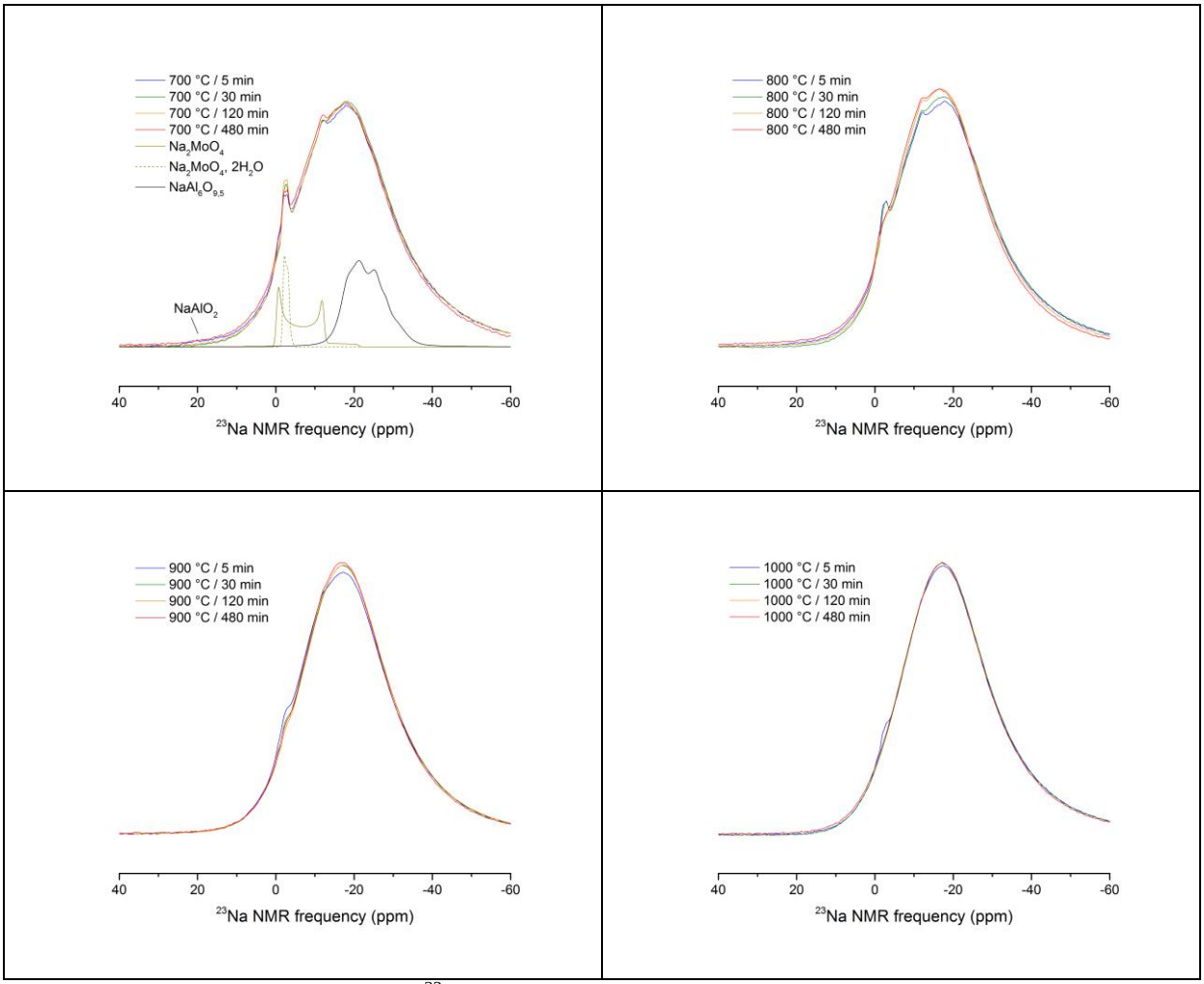


Figure 118 : Spectres RMN MAS ^{23}Na des verres issus des tests de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un F/V=0,89.

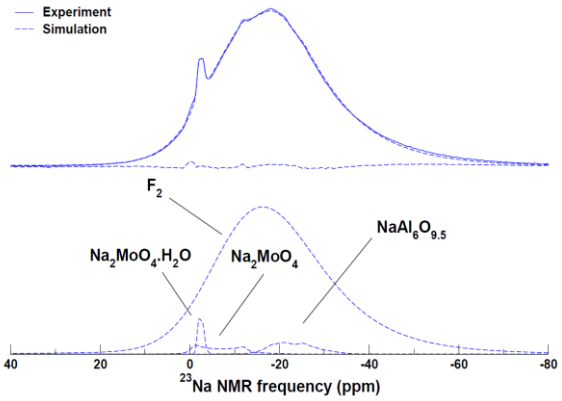


Figure 119 : Exemple de déconvolution des spectres acquis par RMN MAS ^{23}Na sur les verres issus des tests de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un F/V=0,89. Ici il s'agit de l'échantillon maintenu 120 minutes à 700 °C.

3.3.3. RMN MAS ^{11}B

Les spectres de RMN ^{11}B (cf. Figure 120) mettent en évidence la diminution significative des unités $[BO_4]^-$ lors de la dissolution du calcinat par élévation de température et augmentation du temps de traitement thermique. La conversion des unités $[BO_4]^-$ en unités BO_3 est observée principalement entre 800 °C et 900 °C (cf. Figure 121).

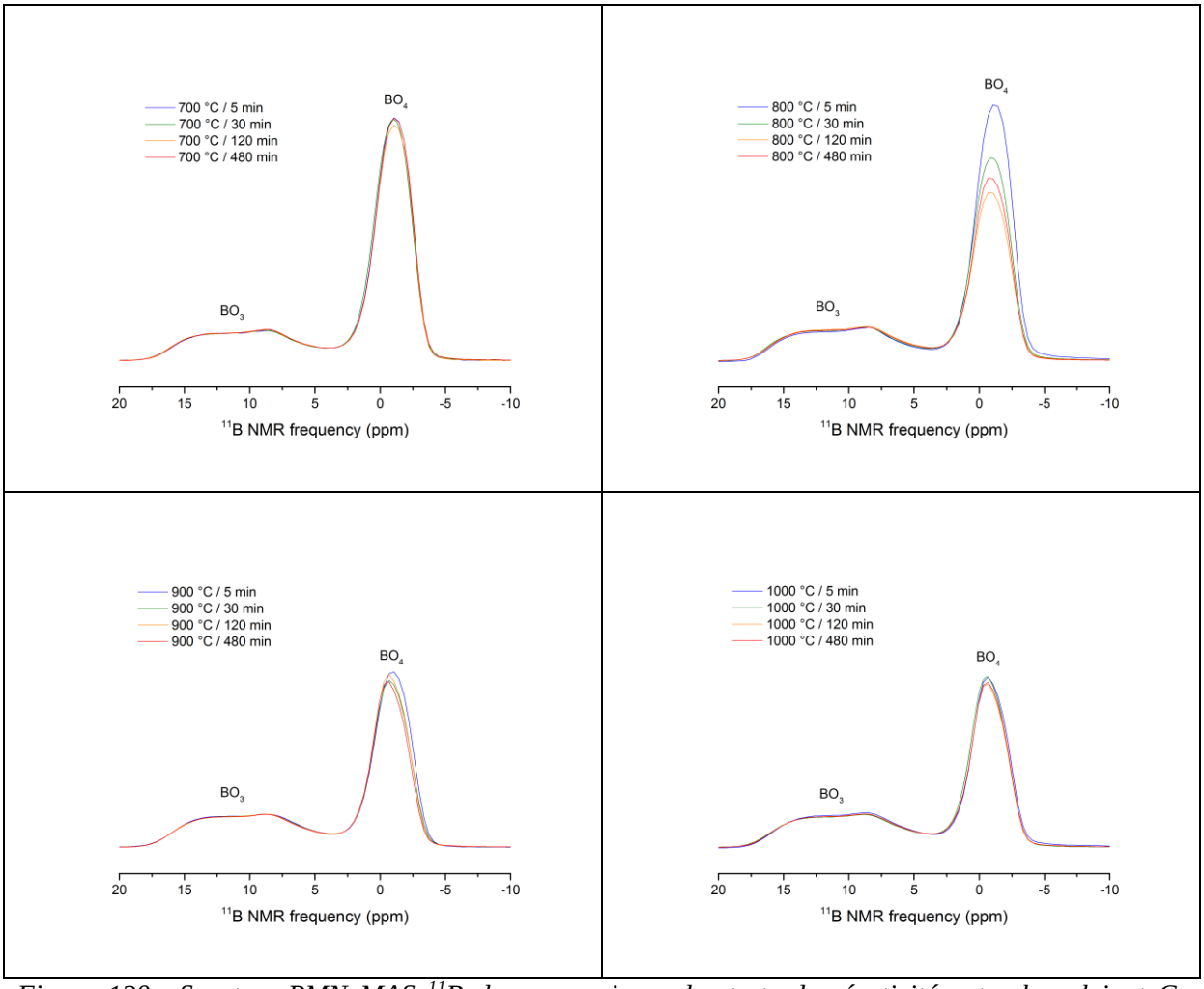


Figure 120 : Spectres RMN MAS ^{11}B des verres issus des tests de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un F/V=0,89.

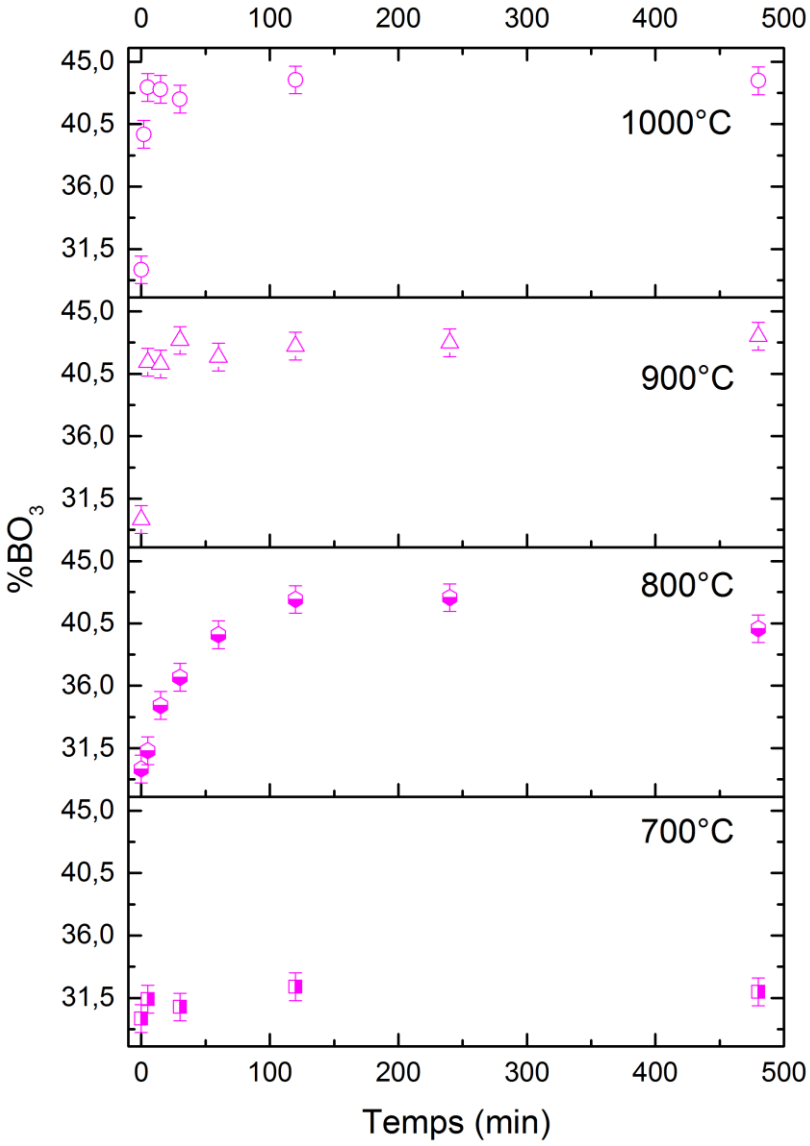


Figure 121 : Evolution de la quantité d'unités de bore trigonal [BO_3] lors de l'élaboration des verres issus des tests de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte F2 en fonction de la température et du temps.

Un autre point à souligner est que la transformation des unités $[BO_4]^-$ en $[BO_3]$ induit le passage d'un réseau vitreux tridimensionnel à un réseau bidimensionnel associé à une diminution de la température de transition vitreuse. Celle-ci passe de 577 °C pour la fritte F2 à 553 °C pour le verre final à 1000 °C après 480 minutes de test (cf. courbe ATD de l'Annexe 7). Cependant, il est difficile de prédire le comportement de la viscosité, car le changement de coordinence du bore est associé à

l'ajout d'aluminium qui peut aussi influer sur la viscosité. En effet, l'oxyde intermédiaire (ici formateur) Al_2O_3 réticule de façon générale le réseau.

3.4. Evolution de la composition chimique des verres par microsonde

Les verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT ont été analysés à raison d'une vingtaine de pointés effectués dans les zones homogènes de matrice vitreuse en mode défocalisé, comme décrit précédemment. L'ensemble des analyses microsonde (cf. compositions des verres en Annexe 8) permet de tracer les courbes de concentrations élémentaires en sodium, aluminium et molybdène incorporées dans le verre en fonction du temps et de la température.

Les Figure 122 et Figure 123 montrent les résultats obtenus sur l'aluminium et le molybdène aux quatre températures testées pour des durées de traitement de 2 minutes à 480 minutes. Si la composition du verre n'évolue pas à 700 °C, une forte augmentation du pourcentage d'aluminium et de molybdène dissous dans le verre à 800 °C et 900 °C est observée. Dans le cas du molybdène, plus la température est élevée, plus le temps nécessaire pour atteindre la solubilité maximale est faible et plus cette concentration maximale est élevée. Cet effet est identique au cas de la dissolution de Na_2MoO_4.

Si les éléments aluminium et molybdène permettent de suivre la dissolution du calcinat dans la fritte de verre, il n'en est pas de même pour le sodium (cf. Annexe 12) dont la teneur dans le verre ne varie quasiment pas en fonction du temps et de la température. Ceci s'explique par le fait que sa teneur soit similaire (~11 % atomique) dans la composition nominale du calcinat et celle de la fritte de verre. En revanche, le calcinat est très riche en aluminium de par sa composition (~28 % atomique) contrairement à la fritte de verre F2 (moins de 1 % atomique). Le molybdène est quant à lui le seul élément présent uniquement dans le calcinat (~3 % atomique). Notons enfin que les variabilités, très importantes pour l'aluminium et le sodium à 700 °C et 800 °C, révèlent l'hétérogénéité de la dissolution des phases aluminates de sodium à ces températures.

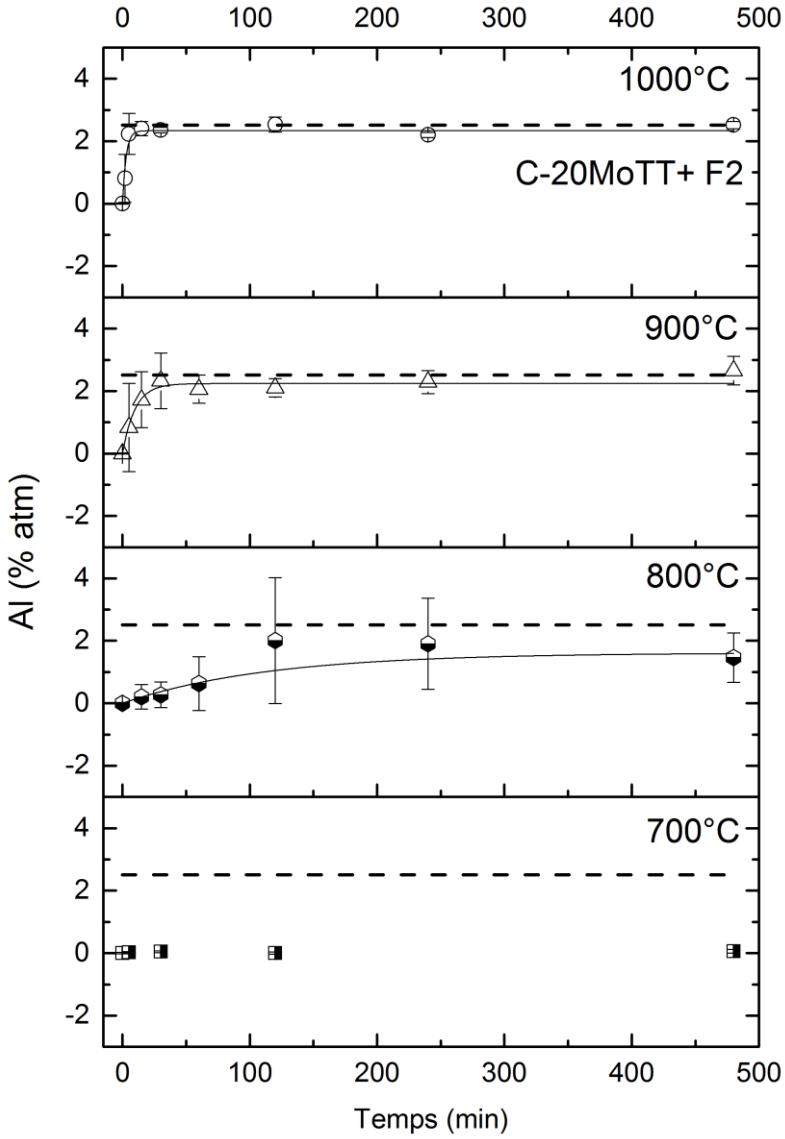


Figure 122 : Analyses microsonde permettant de déterminer l'évolution du % atomique de Al incorporé dans les verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT en fonction du temps et de la température pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,89. La valeur initiale en Al contenue dans la fritte de verre a été soustraite. La ligne en pointillés correspond au % atomique théorique d'aluminium dans le verre final (2,56 %). La ligne solide représente le fit des données avec l'Équation 56 comme discuté dans la partie 5.

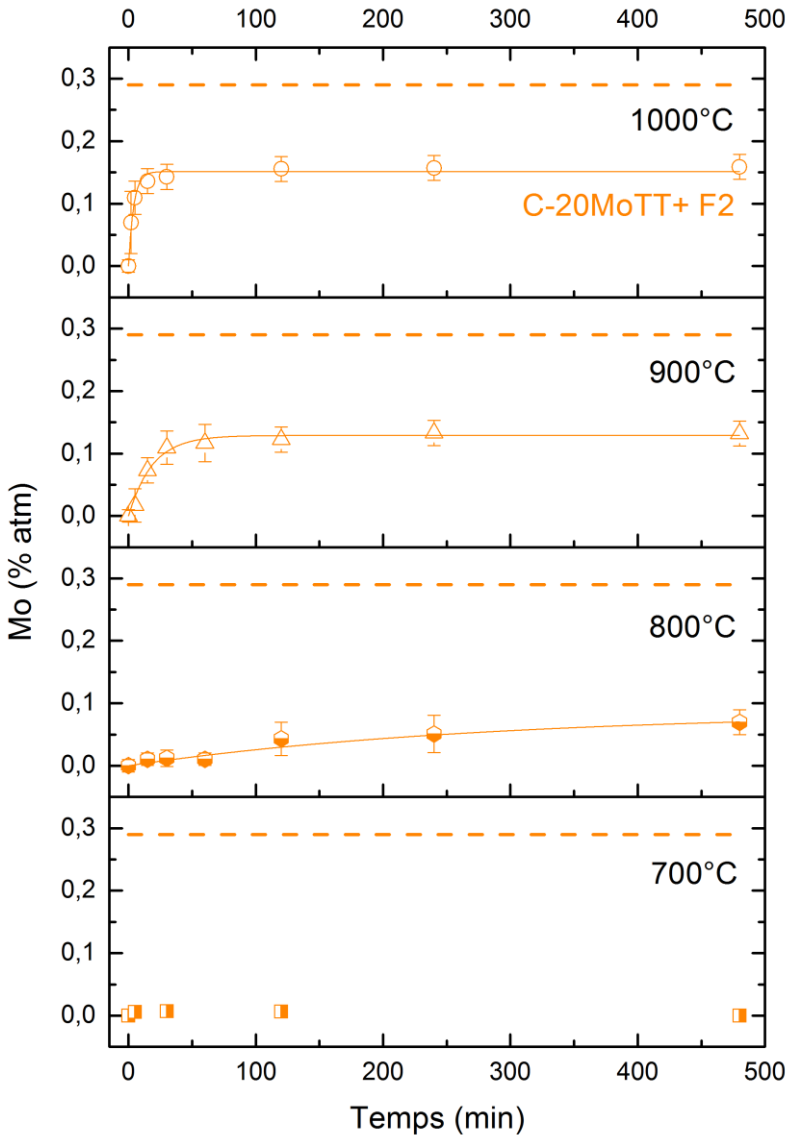


Figure 123 : Analyses microsonde permettant de déterminer l'évolution du % atomique de Mo incorporé dans les verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT en fonction du temps et de la température pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,89. La ligne en pointillés correspond au % atomique théorique de molybdène dans le verre final (0,29 %). La ligne solide représente le fit des données avec l'Équation 56 comme discuté dans la partie 5.

Les analyses microsonde montrent qu'à 1000 °C, le maximum de concentration est atteint plus rapidement pour l'aluminium (5 minutes) que pour le molybdène (entre 5 et 15 minutes). Des expériences par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) *in-situ* en

température confirment une dissolution des aluminates plus rapide que celle de Na_2MoO_4 (cf. Figure 124). Le mélange entre le calcinat et la fritte de verre a été chauffé à 1000 °C hors du MEBE pendant 3 minutes puis observé de façon *ex-situ*. La présence de zones enrichies en aluminium (contraste clair) attribuées aux aluminates de sodium et de nappes de liquide de Na_2MoO_4 est mise en évidence. Le mélange est ensuite chauffé 4 minutes supplémentaires hors du MEBE puis observé à nouveau. Après 7 minutes de test, les aluminates contenus dans le calcinat sont complètement dissous, seules les nappes de liquide de Na_2MoO_4 sont encore présentes.

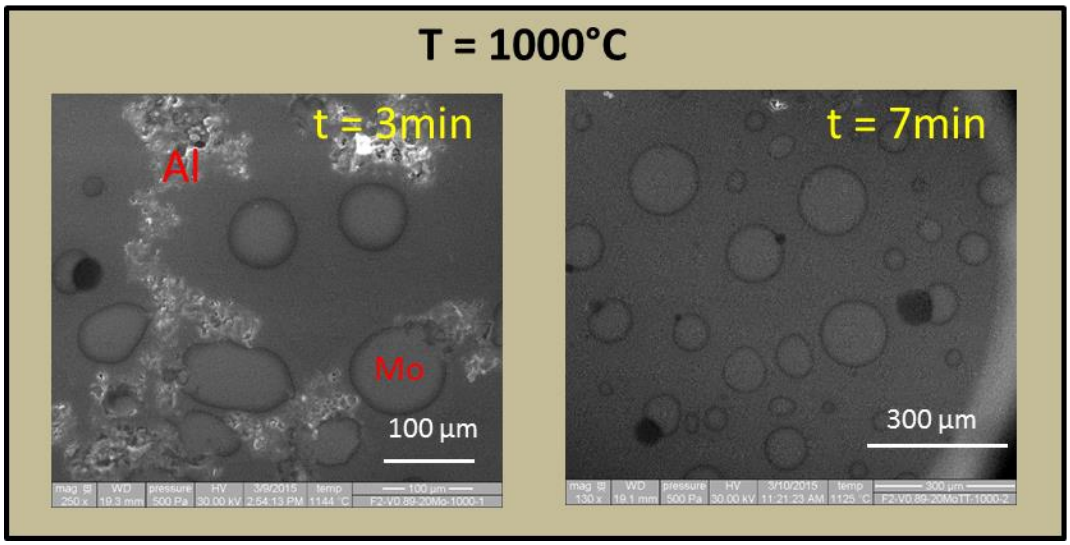


Figure 124 : Clichés du mélange C-20MoTT + F2 maintenu à 1000 °C trois minutes et sept minutes hors du MEBE.

4. Complexification du système

4.1. Réactivité entre fritte de verre complexe et calcinat enrichi en MoO_3

La réactivité en température de mélanges de fritte de verre complexe FNOC57 et de calcinat C-20Mo traité thermiquement à 1000 °C (ou composé pur de Na_2MoO_4) est également testée afin d'étudier l'influence de la présence d'oxyde de calcium dans la fritte de verre sur l'incorporation du molybdène lors de la dissolution du calcinat. Comme pour les verres précédemment élaborés à partir de la fritte simplifiée F2, les compositions des verres, récapitulées au *Chapitre 3*, sont choisies de façon à contenir 1 % molaire d'oxyde de molybdène dans le verre final.

4.1.1. Dissolution de Na_2MoO_4 seul dans une fritte de verre complexe

4.1.1.1. Evolution microstructurale du verre : DRX ex–situ

Des tests de réactivité entre le composé pur de Na_2MoO_4 et la fritte de verre complexe FNOC57 ont été réalisés à 800 °C et 1000 °C pendant 480 minutes. Les photographies des verres synthétisés sont illustrées dans l'Annexe 5.

Les diffractogrammes de DRX *ex-situ* (cf. Figure 125) révèlent la présence de molybdate de calcium $CaMoO_4$ à 800 °C et de deux polymorphes de la silice SiO_2 : le quartz β (stable entre 573 °C et 870 °C) et la cristobalite α [9] dont l'origine sera discutée au paragraphe 5.4. A 1000 °C, seule la phase $CaMoO_4$ est observée. L'affinement Rietveld de ces diffractogrammes (cf. Tableau 46) montre qu'à 800 °C, le verre contient seulement 7 % massiques de phases cristallisées dont 1,22 % de $CaMoO_4$. A 1000 °C, le $CaMoO_4$ est présent en quantité trop faible pour être quantifiable.

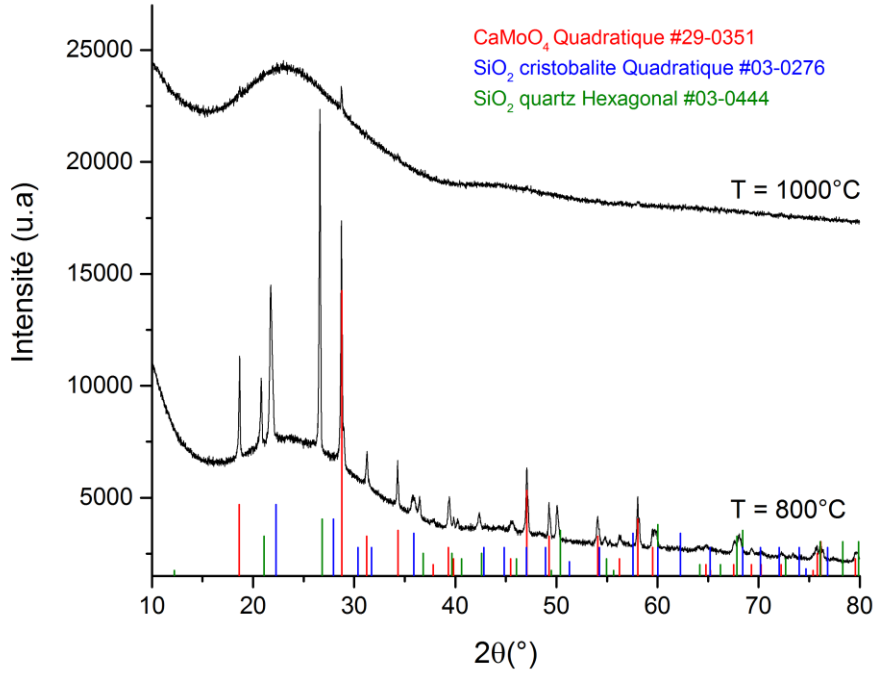


Figure 125 : Diffractogrammes de Rayons X des verres obtenus à l'issue d'un test de réactivité d'une durée de 480 minutes entre la fritte de verre FNOC57 et le composé pur Na_2MoO_4 à 800 °C et 1000 °C pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,97.

4.1.2. Dissolution du calcinat C-20Mo dans une fritte de verre complexe

4.1.2.1. Evolution microstructurale du verre : DRX ex-situ

Comme avec Na_2MoO_4, des tests de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre complexe FNOC57 ont été réalisés à 800 °C et 1000 °C pendant 480 minutes. Les photographies des verres synthétisés sont illustrées dans l'Annexe 5. Les diffractogrammes de DRX *ex-situ* (cf. Figure 126) indiquent la présence de molybdate de calcium $CaMoO_4$ à 800 °C et de silice SiO_2 sous forme de cristobalite α. A 1000 °C, seule la phase $CaMoO_4$ est observée. L'affinement Rietveld de ces diffractogrammes (cf. Tableau 46) montre qu'à 800 °C, le verre contient 3,5 % massiques de phases cristallisées dont 1,28 % de $CaMoO_4$. A 1000 °C, le $CaMoO_4$ est présent en trop faible quantité pour être quantifiable, même si le diffractogramme montre encore des pics associés à cette phase (cf. Figure 126).

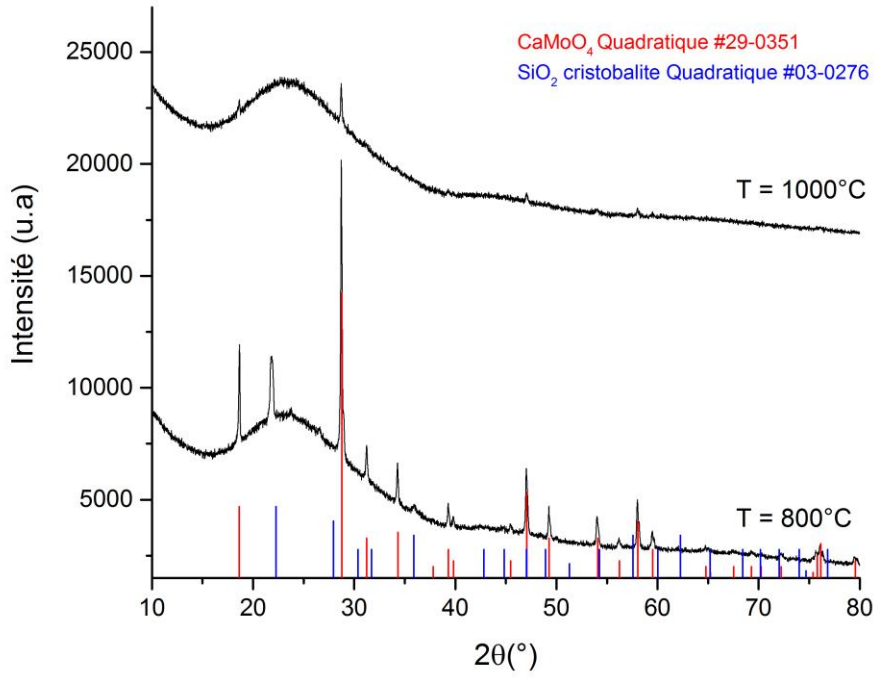


Figure 126 : Diffractogrammes de Rayons X des verres obtenus à l'issue d'un test de réactivité d'une durée de 480 minutes entre la fritte de verre FNOC57 et le calcinat C-20MoTT à 800 °C et 1000 °C pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,89.

Tableau 46 : Phases observées à l'issue des tests de réactivité d'une durée de 480 minutes entre la fritte de verre FNOC57 et le calcinat C-20MoTT (ou le composé pur Na_2MoO_4) à 800 °C et 1000 °C et fractions massiques associées déterminées par affinement Rietveld.

Phases	**Structure et ref. PDF**	**Na_2MoO_4 + FNOC57 (F/V=0,97)**	**Na_2MoO_4 + FNOC57 (F/V=0,97)**	**C-20MoTT + FNOC57 (F/V=0,89)**	**C-20MoTT + FNOC57 (F/V=0,89)**
		800 °C	**1000 °C**	**800 °C**	**1000 °C**
$CaMoO_4$	quadratique (29-0351)	1,22	-	1,28	-
SiO_2	cristobalite α (03-0276)	3,80	-	2,14	-
	quartz (03-0444)	2,14	-	-	-
Amorphe		92,84	100,00	96,58	100,00

4.1.2.2. **Evolution microstructurale du verre : DRX in-situ**

Afin d'approfondir les résultats de DRX *ex-situ*, une étude par DRX *in-situ* de 30 °C et 1300 °C d'un mélange entre le calcinat C-20MoTT et la fritte FNOC57 a été réalisée. Contrairement au cas du mélange entre C-20MoTT et F2 étudié précédemment, le choix de la DRX *in-situ* est justifié ici pour ce mélange car la phase $CaMoO_4$ ne fond qu'à haute température (T_f= 1445 °C) ce qui permet de suivre le molybdène aux températures où Na_2MoO_4 est quant à lui fondu (T_f = 690 °C).

Cette étude permet de suivre les mécanismes de formation et de dissolution des phases cristallines. Des diffractogrammes sont acquis lors de paliers isothermes d'une heure pour chaque température avec une rampe de 30 °C/min entre chaque température (cf. Figure 127). Un résumé des affinements des diffractogrammes est présenté sur la Figure 128. A température ambiante, les phases cristallines mises en évidence dans le calcinat C-20MoTT au *Chapitre 4* sont présentes ($NaAl_6O_{9,5}$ et Na_2MoO_4) à l'exception de $NaAlO_2$. L'absence de cette phase peut s'expliquer par le fait qu'elle ne représente que 20 % massiques du calcinat, lui-même en faible quantité dans le mélange (11 % mass.). Ainsi, elle ne constitue que 2% massiques du mélange ce qui est en dessous du seuil de détection de la DRX. Lors de l'élévation en température, le Na_2MoO_4 subit ses transformations allotropiques. Son absence à partir de 600 °C, température inférieure à sa température de fusion 690 °C, indique qu'il s'est dissous dans la fritte de verre (T_g = 517 °C). A 600 °C, la formation de $CaMoO_4$ est observée et sa teneur augmente progressivement jusqu'à 800 °C. A 800 °C, la présence de silice sous forme cristobalite (métastable en dessous de 1470 °C [10]) est relevée en faible quantité. A 900 °C, le $NaAl_6O_{9,5}$ se dissout dans la fritte de verre et le SiO_2 n'est plus observé. Le $CaMoO_4$ se dissout quant à lui à 1100 °C. Le diffractogramme à 30 °C après refroidissement (cf. Figure 127) confirme que le Na_2MoO_4 s'est dissous intégralement dans le verre (absence de pic de recristallisation) et que le verre est homogène à 1100 °C. Ces résultats sont en accord avec les observations *ex-situ* à 800 °C et

1000 °C exposées précédemment. L'absence de $NaAl_6O_{9,5}$ en DRX *ex-situ* à 800 °C peut s'expliquer par un temps de traitement thermique plus long (480 minutes) qui a permis de dissoudre cette phase.

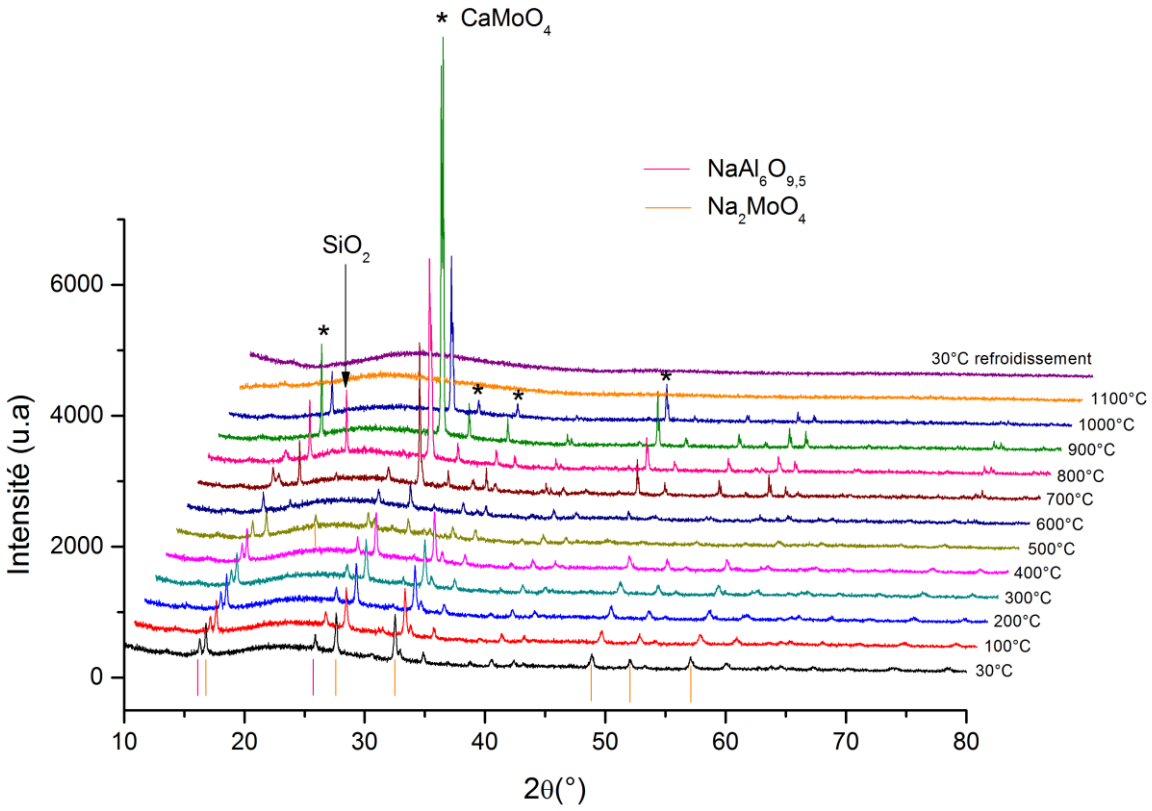


Figure 127 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du mélange C-20MoTT+FNOC57 pour un rapport F/V=0,89 (1 % mol MoO_3). L'affinement à 700 °C n'a pas pu être réalisé.

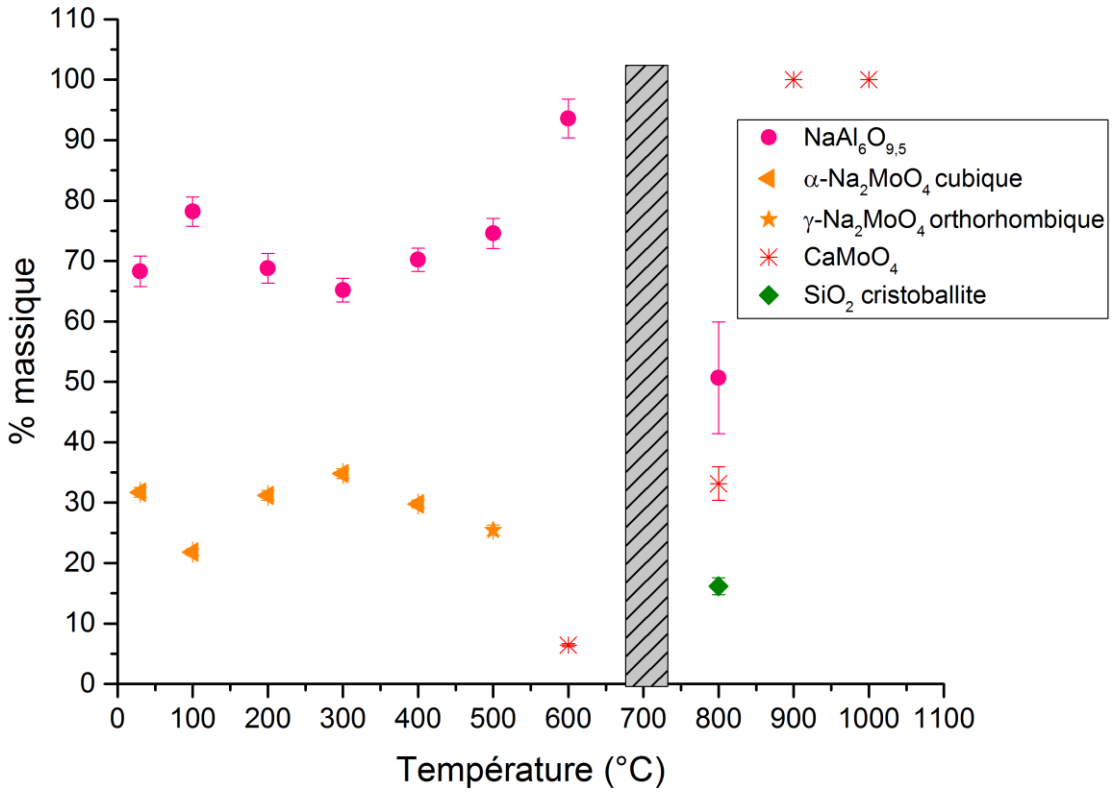


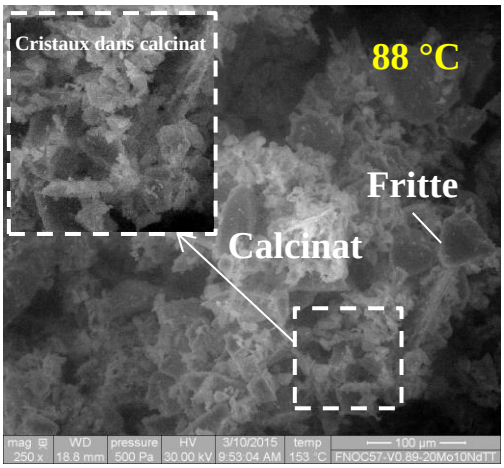
Figure 128 : Evolution des fractions cristallines (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe) déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du mélange C-20MoTT+FNOC57 pour un rapport F/V=0,89 (1 % mol MoO_3).

4.2. Réactivité entre fritte de verre complexe et calcinat enrichi en MoO_3 et Nd_2O_3

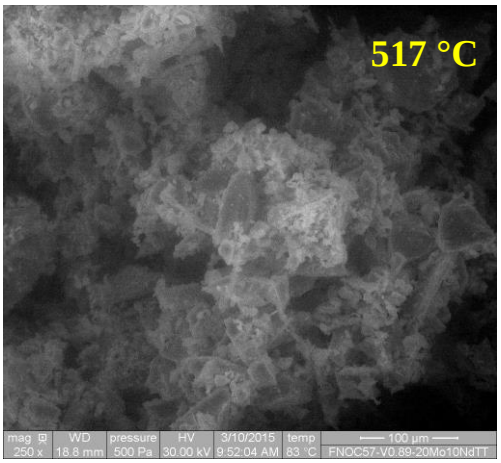
Afin d'étudier l'influence que peut avoir la présence d'une terre rare sur la dissolution du molybdène dans le verre, des tests de réactivité *in-situ* en température ont été réalisés entre le calcinat mixte enrichi en oxyde de molybdène et en oxyde de néodyme C-20Mo-10NdTT et la fritte FNOC57 avec un F/V de 0,89 choisi pour que le verre final contienne 1 % molaire de MoO_3 (ce qui correspond à 0,21 % molaire de Nd_2O_3).

4.2.1. Observation de la morphologie de la réaction de dissolution du calcinat dans la fritte par analyse MEB-Environnemental

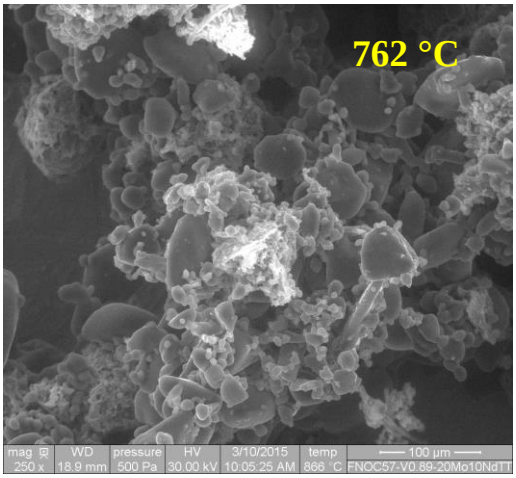
Comme précédemment pour le système simple, la morphologie de la réaction entre le calcinat mixte C-20Mo-10NdTT et la fritte complexe FNOC57 a été étudiée au MEB environnemental de la température ambiante jusqu'à 1200 °C selon une rampe de 50 °C/min (cf. Figure 129). A l'état initial, les nombreuses plaquettes observées dans le calcinat C-20Mo-10NdTT reflètent son état cristallisé, bien que la résolution et le grandissement ne permettent pas de distinguer les différentes formes de cristaux. Lors du chauffage, le ramollissement de la fritte de verre FNOC57 est observé vers 760 °C. Puis l'étape d'imprégnation du calcinat par la fritte de verre est observée à partir de 800 °C. Cette imprégnation n'entraîne pas la formation de nappes de liquide que l'on avait attribuées précédemment à Na_2MoO_4 dans le verre. En revanche elle entraîne la formation de phases cristallines vers 900 °C. A la fin de la réaction, le calcinat est entièrement dissous mais une quantité importante de phases cristallines intermédiaires réactionnelles ne s'est pas dissoute. Ces phases correspondent à du molybdate de calcium $CaMoO_4$ d'après les résultats de l'étude par DRX *in-situ* présentée au paragraphe 4.2.2.



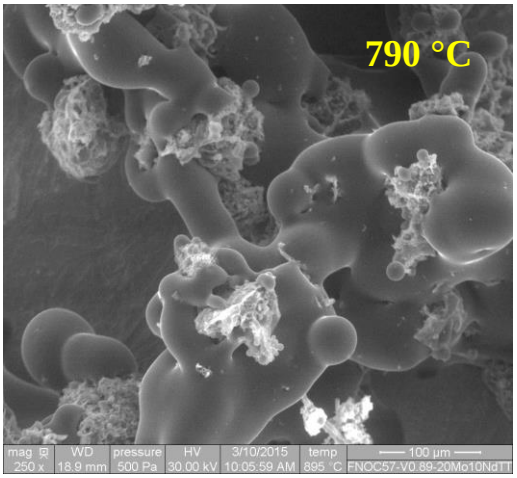
Etat initial



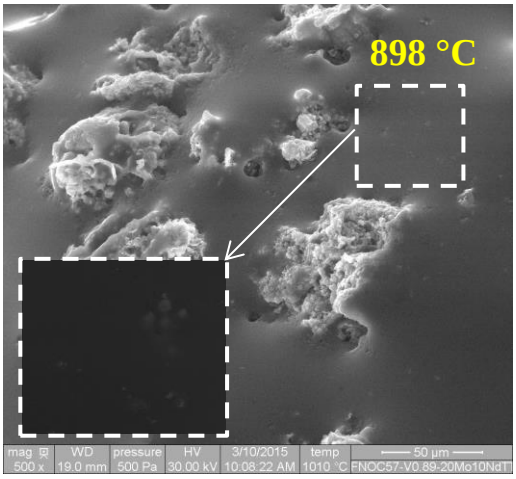
Transition vitreuse de la fritte de verre



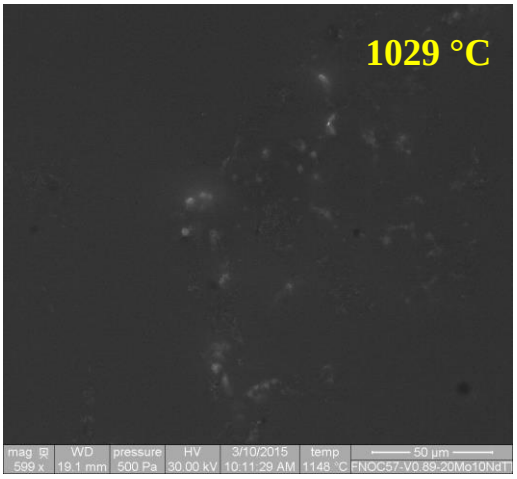
Début de ramollissement de la fritte de verre



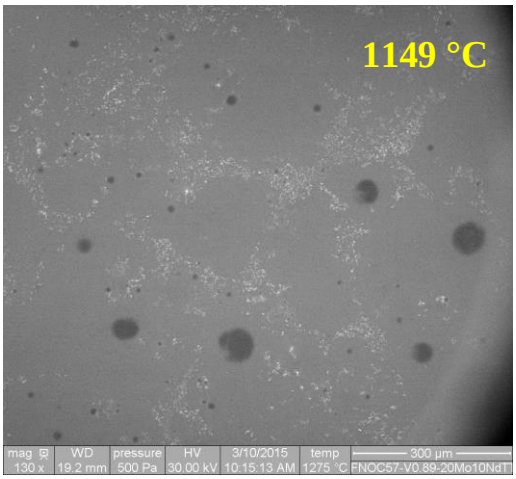
Début d'imprégnation du calcinat par la fritte



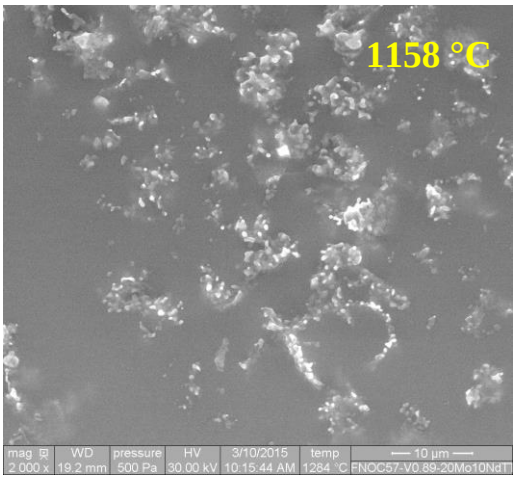
Imprégnation du calcinat et apparition de cristaux dans le verre



Croissance des cristaux dans le verre



Calcinat imprégné, matrice vitreuse cristallisée



Cristaux non dissous de $CaMoO_4$ (d'après les résultats de DRX *in-situ*)

Figure 129 : Images acquises par microscopie électronique à balayage environnemental in-situ en température pour le mélange entre la fritte FNOC57 et le calcinat C-20Mo-10NdTT avec un rapport masse fritte/masse de verre (F/V) de 0,89 (rampe 50 °C/min ; sous air, avec une pression de 500 Pa).

4.2.2. Evolution microstructurale du verre : DRX in-situ

Comme précédemment, des diffractogrammes de DRX *in-situ* sont acquis lors de paliers isothermes d'une heure pour chaque température avec une rampe de 30 °C/min entre chaque température de 30 °C à 1100 °C (cf. Figure 130). Un résumé des affinements des diffractogrammes est présenté sur la Figure 131. Les phases cristallines détectées à température ambiante ($NdAlO_3$, $NaAl_6O_{9,5}$, Na_2MoO_4) sont celles du calcinat C-20Mo-10NdTT mises en évidence au *Chapitre 4*. Néanmoins la phase $NaAl_{11}O_{17}$ présente en très faible quantité dans le mélange (~ 1% massique) n'est pas détectée. Les phases du calcinat sont stables jusqu'à 400 °C. Puis, Na_2MoO_4 diminue en proportion à 500 °C marquant un début de dissolution de cette phase dans la fritte qui a pour effet d'engendrer une augmentation des proportions relatives des phases $NaAl_6O_{9,5}$ et $NdAlO_3$. A 600 °C, l'absence de Na_2MoO_4 indique comme précédemment qu'il s'est dissous dans la fritte de verre et la formation de $NaNdMo_2O_8$ est mise en évidence. La présence de phases inconnues à 700 °C et 800 °C et d'une quantité importante de SiO_2 à 800 °C rend impossible tout affinement Rietveld à ces températures. Néanmoins, le diffractogramme à 700 °C (cf. Figure 132) met en évidence les pics caractéristiques de $CaMoO_4$, $NaAl_6O_{9,5}$, SiO_2, $NaNdMo_2O_8$ et $NdAlO_3$. Celui à 800 °C révèle que seuls les pics de diffraction de $NaAl_6O_{9,5}$ ont disparu entre ces deux températures. Puis à 900 °C, la présence de silice SiO_2 sous forme cristobalite en faible quantité et de $CaMoO_4$ est observée sur la Figure 131. Les phases $NaNdMo_2O_8$ et $NdAlO_3$ se sont dissoutes. A 1000 °C, le SiO_2 disparaît. Le

$CaMoO_4$ se dissout quant à lui à 1100 °C. Le diffractogramme à 30 °C après refroidissement (cf. Figure 130) confirme que le Na_2MoO_4 s'est dissous intégralement dans le verre (absence de pic de recristallisation) et que le verre est homogène à 1100 °C.

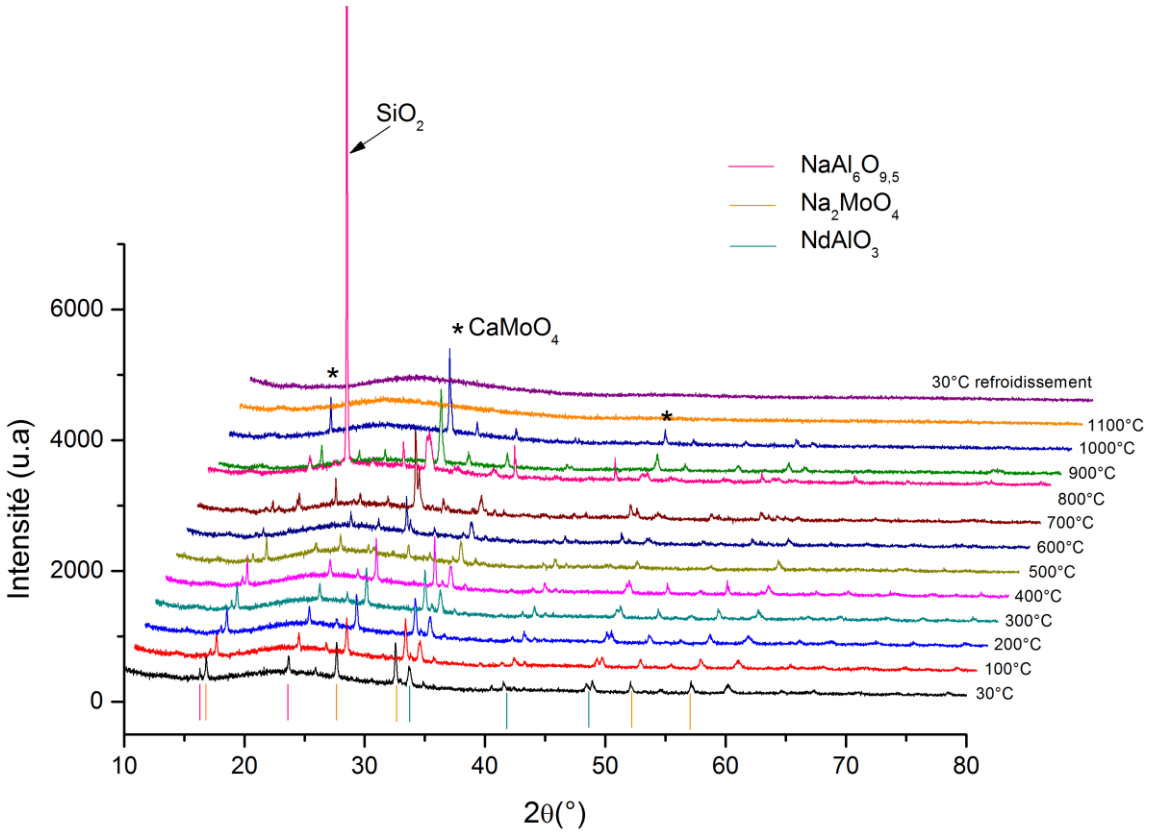


Figure 130 : Diffractogrammes de Rayons X acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du mélange C-20Mo-10NdTT+FNOC57 pour un rapport F/V=0,89 (1 % mol MoO_3).

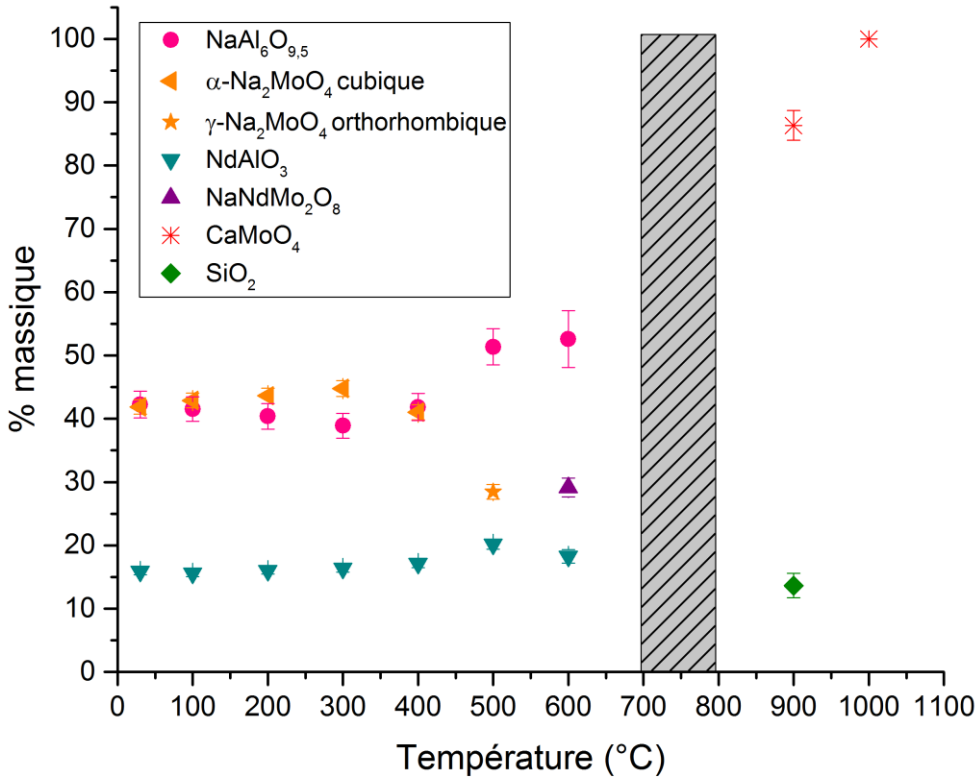


Figure 131 : Evolution des fractions cristallines (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe) déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du mélange C-20Mo-10NdTT+FNOC57 pour un rapport F/V=0,89 (1 % mol. MoO_3).

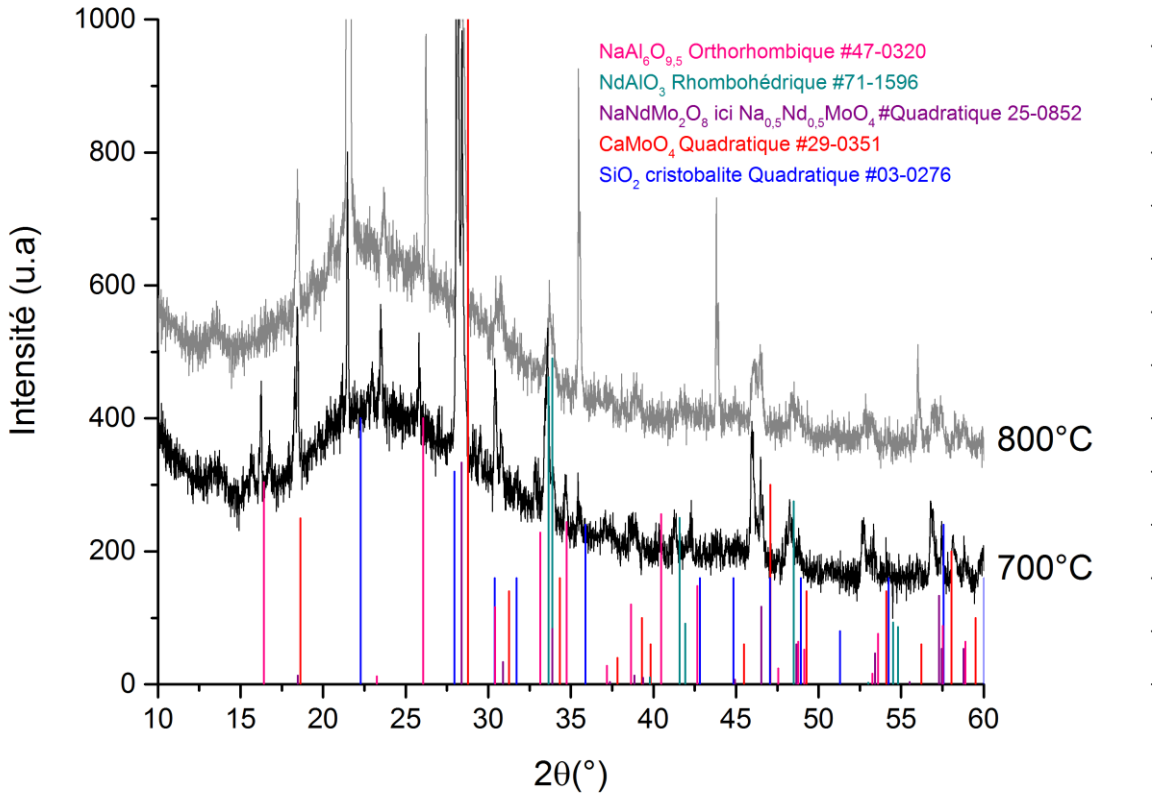


Figure 132 : Diffractogrammes de Rayons X à 700 et 800 °C acquis par DRX in-situ en température lors de l'élévation en température du mélange C-20Mo-10NdTT+FNOC57 pour un rapport F/V=0,89 (1 % mol.MoO_3).

5. Discussion

5.1. Effet de la dissolution du calcinat sur la structure du verre

L'étude par RMN MAS ^{27}Al et ^{11}B de la fritte de verre F2 montre qu'avant l'incorporation du calcinat, la totalité des atomes d'aluminium et 70 % des atomes de bore sont en coordinence 4, c'est-à-dire liés à 4 atomes d'oxygène selon un arrangement tétraédrique (cf. Figure 105). Les ions Na^+ jouent alors le rôle de compensateurs de charge des unités $[AlO_4]^-$ et $[BO_4]^-$ (cf. Figure 134). La quantité d'aluminium étant largement inférieure à celle du sodium (domaine peralcalin $[Na_2O]/[Al_2O_3]>1$), les ions Na^+ restant forment des oxygènes non-pontants. L'évolution des environnements structuraux locaux des noyaux de ^{27}Al et ^{11}B déterminés par RMN dans les verres issus des tests de réactivité peut apporter un éclairage sur l'effet de la dissolution des aluminates de sodium et du molybdate de sodium dans la fritte de verre.

5.1.1. Effet de la dissolution des aluminates de sodium sur la structure du verre

Comme il a été montré, l'incorporation du calcinat dans la fritte de verre entraîne une conversion des unités de bore tetragonal $[BO_4]^-$ en unités de bore trigonal $[BO_3]$ (cf. Figure 120 et Figure 121). Cette conversion peut être corrélée à la dissolution des aluminates dans le verre. Connaissant la composition des verres déterminée par microsonde (cf. Annexe 8), la quantité d'AlO_6 (aluminium non compensé par du sodium dans $NaAl_6O_{9,5}$) incorporée dans le verre peut être déterminée et comparée avec l'évolution de la teneur en BO_4 dans le verre (cf. Figure 133). Pour cela l'hypothèse d'une dissolution congruente est faite (c'est-à-dire que toutes les phases se dissolvent en même temps et dans les mêmes proportions), bien que les incertitudes associées aux analyses par microsonde indiquent de forts gradients de concentration dans les zones enrichies en calcinat. A 700 °C, aucun AlO_6 ne s'est incorporé dans le verre ce qui est compatible avec les résultats de DRX (cf. Figure 115) et de RMN (cf. Figure 116) qui montrent que $NaAl_6O_{9,5}$ n'a pas initié sa dissolution dans la fritte à cette température. A 800 °C la quantité de BO_4 chute rapidement d'environ 0,06 moles pour une quantité similaire d'AlO_6 incorporée dans le verre. A 900 °C et 1000 °C la quantité de BO_4 varie très faiblement alors que celle d'AlO_6 incorporée dans le verre continue d'augmenter légèrement.

La linéarité des points entre 800 °C et 900 °C confirme la corrélation entre la dissolution de $NaAlO_{9,5}$, maximale dans cette gamme de température comme le montre les résultats de DRX et RMN, et la diminution drastique des unités BO_4. La nécessité de compenser les unités $[AlO_4]^-$ par du sodium lors de l'incorporation de l'alumine amorphe et de $NaAl_6O_{9,5}$ dans le réseau conduit à une conversion des unités $[BO_4]^-$ en $[BO_3]$ (cf. Figure 121). De façon générale, les unités $[BO_4]^-$ requièrent la présence de sodium comme compensateur de charge, contrairement aux unités $[BO_3]$ [11, 12]. Les unités $[AlO_4]^-$ nécessitent également la présence d'un cation compensateur de charge et préférentiellement l'ion sodium [13-15]. Ainsi, une partie des ions Na^+ qui compensait les unités $[BO_4]^-$ compense désormais les unités $[AlO_4]^-$. Ce mécanisme est illustré sur la Figure 134. Cet effet n'est attribué qu'à la phase $NaAl_6O_{9,5}$ qui, par sa structure, n'apporte qu'un atome de sodium pour six atomes d'aluminium. Le $NaAlO_2$ contient effectivement assez de sodium pour compenser l'aluminium lors de sa dissolution dans le verre.

Néanmoins, il est montré que tout le sodium nécessaire pour stabiliser les 0,12 moles d'AlO_6 ne provient pas uniquement de l'environnement du bore. Si tel était le cas, la stœchiométrie montre que deux fois plus de BO_4 auraient dû être convertis en BO_3 et une diminution de 0,12 moles de BO_4 au lieu de 0,06 aurait ainsi été observée. D'autre part, la non linéarité des points sur l'ensemble de la gamme d'étude [700-1000 °C] montre que pour les faibles ajouts d'AlO_6 dans le verre, l'aluminium est en effet compensé par du sodium provenant de l'environnement du bore, en revanche ce mécanisme n'est pas vérifié pour les forts ajouts d'AlO_6 dans le verre. Il est possible qu'à 900 et

1000 °C, les AlO_6 non compensés par les ions sodium compensateurs de charge des unités $[BO_4]^-$ soient stabilisés plutôt par les ions sodium modificateurs de réseau dans le réseau silicaté (liaisons Si-O-Na).

Un autre point à noter est que cet excès d'aluminium par rapport au ion sodium lors de l'incorporation de $NaAl_6O_{9,5}$ explique pourquoi nous ne voyons pas la transformation progressive du bore trigonal BO_3 en bore tétraédrique $[BO_4]^-$ qui est observée lors de l'ajout de Na seul à des compositions peralcalines (El-Damrawi et *al*. [16] ; Yun et Bray [17]) .

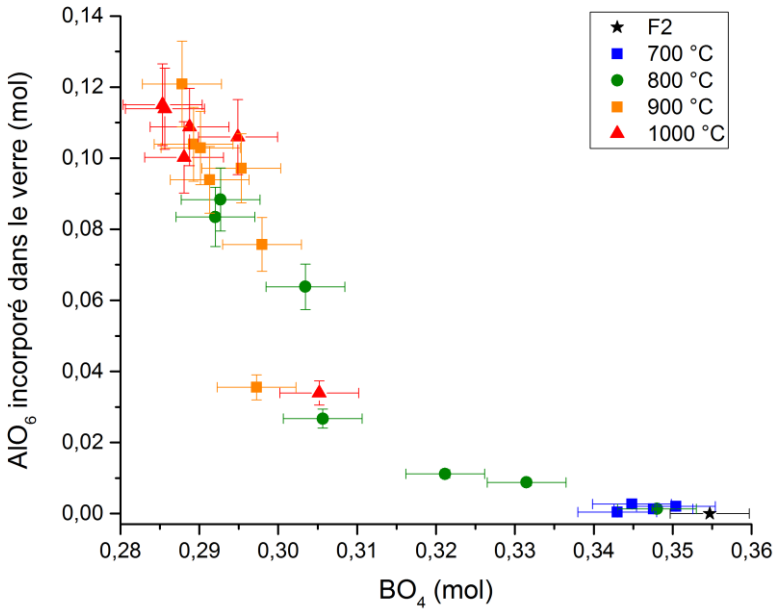


Figure 133 : Corrélation entre la quantité d'AlO_6 issu de $NaAl_6O_{9,5}$ incorporée dans le verre et la quantité de BO_4 dans le verre en fonction de la température et du temps.

5.1.2. Effet de la dissolution du molybdate de sodium sur la structure du verre

Il a été vu au *Chapitre 2* que, dans les verres nucléaires, le molybdène s'intègre dans le réseau en coordinence 4, au degré d'oxydation 6+ [18-20] et sous forme d'entités tétraédriques $[MoO_4]^{2-}$ [20-24]. Nos travaux basés sur les tests de réactivité entre la fritte de verre et le composé pur Na_2MoO_4 montrent que la dissolution de Na_2MoO_4 dans le verre n'influence ni l'environnement de l'aluminium ni celui du sodium et que la quantité de $[BO_4]^-$ est constante au fur et à mesure de l'incorporation du molybdène (cf. Figure 109). Dans ses travaux, N. Chouard [25] montre que l'ajout de teneurs croissantes en MoO_3 dans le verre induit un changement d'environnement d'une partie des ions Na^+ initialement au voisinage des oxygènes non-pontants dans les régions dépolymérisées du réseau – ou compensateurs de charge des unités $[BO_4]^-$ – afin de compenser la charge des entités $[MoO_4]^{2-}$ dans les

régions dépolymérisées. Nos travaux montrent que le molybdate de sodium apporte de par sa structure une quantité suffisante de sodium pour compenser les entités $[MoO_4]^{2-}$.

Une étude structurale permettrait de localiser la position des entités $[MoO_4]^{2-}$ dans le verre. Néanmoins les travaux de Calas *et al*. [22] et Farges *et al*. [23], menés par spectroscopie EXAFS au seuil K du molybdène et couplés à la dynamique moléculaire, présentés au *Chapitre 2*, démontrent que les tétraèdres $[MoO_4]^{2-}$ sont localisés dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux (riches en atomes d'oxygènes non-pontants) et sont entourés de cations Na^+ (cf. Figure 134).

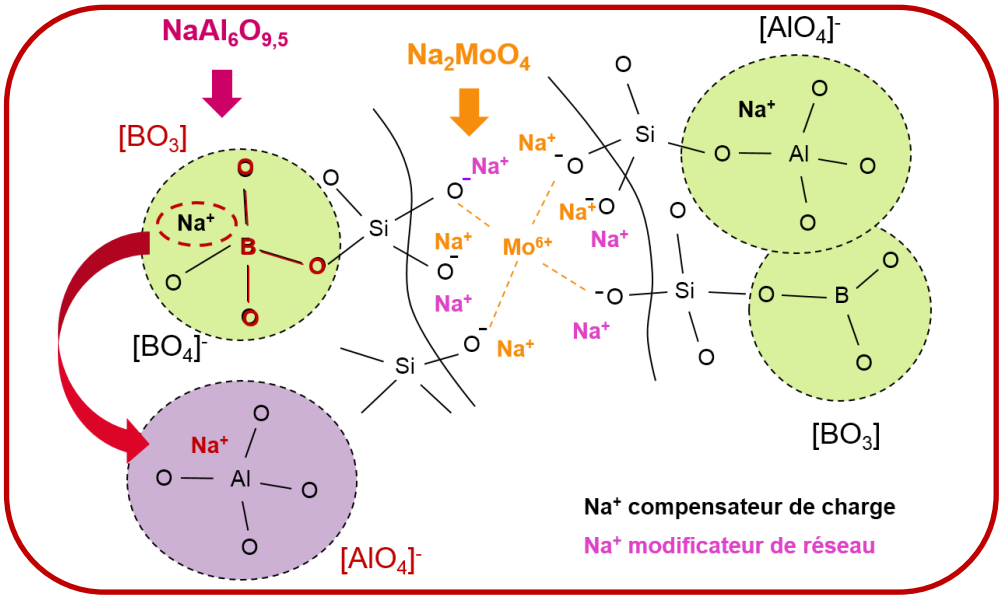


Figure 134 : Représentation schématique des modifications structurales du réseau borosilicaté induites lors de la dissolution des phases cristallines $NaAl_6O_{9,5}$ et Na_2MoO_4 au cours de l'élaboration d'un verre simplifié contenant de l'oxyde de molybdène.

5.2. Modélisation de la cinétique de dissolution du calcinat dans la fritte de verre

Afin de rationaliser les données expérimentales, il est nécessaire de comprendre les facteurs qui affectent la dissolution. Cette dernière est principalement contrôlée par l'existence d'un état de déséquilibre thermodynamique (c'est-à-dire que la dissolution n'aura lieu que si le liquide est sous-saturé dans la phase cristalline d'intérêt). Le liquide tendra donc vers une composition fixe, dans laquelle les activités thermodynamiques de chaque composant d'oxyde sont les mêmes que celles du cristal. Par exemple, lors de la dissolution de Na_2MoO_4 à une température fixe, la concentration de MoO_3 dans le liquide augmentera jusqu'à ce que la saturation soit atteinte. La concentration à saturation (C_s) est une fonction du coefficient d'activité de MoO_3 dans le liquide, et peut varier en fonction de la température. Si la fraction cristalline initiale ne contient pas suffisamment de MoO_3

pour saturer le liquide, la dissolution sera alors complète, sinon une fraction du matériau cristallin initial restera.

Le second contrôle de la dissolution est quant à lui cinétique car un certain temps est nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce temps caractéristique (τ) sera fonction de la température, mais variera également en fonction de la taille et de la forme des grains. En détail, le chemin vers l'équilibre thermodynamique sera influencé par la vitesse à laquelle le liquide peut éliminer les gradients chimiques locaux. La diffusion et l'agitation peuvent agir pour homogénéiser le liquide et permettre, dans certains cas, que le liquide ait la même composition partout. Cette situation est typiquement rencontrée lors de la dissolution dans des solutions aqueuses (par exemple [26]) et / ou dans des systèmes fortement brassés (par exemple [27]). Elle peut être modélisée en utilisant les équations proposées par Noyes et Whitney [28] qui supposent que le taux de variation de la composition du liquide ($\partial C(t)/\partial t$) est proportionnel à l'étendue du déséquilibre ($C(t)-C_s$) et qui conduisent à l'Équation 15. En prenant la constante k égale à 1/ τ, on obtient l'Équation 56 :

$$Ci\,(t) = Ci_s\left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right) \qquad \textit{Équation 56}$$

Ci : concentration en élément i intégrée à l'instant t

Ci_s : concentration en élément i intégrée à saturation

t : temps

τ : temps caractéristique de l'élément i

L'Équation 56 est très pratique puisqu'elle exprime simplement les paramètres thermodynamiques (Ci_s) et cinétiques (τ) lors de la dissolution. Cependant, si la diffusion et l'agitation ne sont pas suffisamment actives, des gradients chimiques existent autour de la dissolution des cristaux, ce qui complique l'application de l'Équation 56. Ceci est le cas dans notre étude car il n'y a pas d'agitation dans les petits creusets utilisés dans les expériences. La dissolution, contrôlée par la diffusion peut être quantifiée dans ce cas en suivant la quantité de matériau n'ayant pas réagi plutôt que la composition du liquide, approche qui a été utilisée avec succès dans la littérature (par exemple [26-29]). Cependant, dans les expériences réalisées ici, nous n'avons pas la possibilité de quantifier la fraction de calcinat n'ayant pas réagi avec une précision suffisante. C'est pour cette raison que nous avons choisi l'approche alternative d'estimer la composition moyenne du liquide (à travers un nombre significatif de mesures individuelles sur de grandes surfaces). La question est alors de savoir comment la composition liquide moyenne varie en fonction du temps et si l'Équation 56 est suffisante pour décrire le comportement du système. Bien que des solutions analytiques existent pour la dissolution dans un milieu infini (par exemple [30, 31]), nous ne connaissons pas de telles solutions pour la dissolution

dans un milieu fini. Pour cette raison, un modèle numérique de dissolution d'une sphère de A pur dans un milieu fini (de géométrie sphérique 1D) a été développé. Aucune variation de volume pendant la dissolution n'est supposée, la fraction cristalline initiale est de 11 % mass. (proche de celle utilisée expérimentalement) et la concentration de A dans le liquide à saturation est supposée égale à 0,1. Dans ces conditions, le liquide atteint la saturation et une fraction cristalline reste après un temps infini. La variation calculée de la composition moyenne du liquide en fonction du temps est proche de celle prédite par l'Équation 56 (cf. Figure 135). Étant donné que les zones proches des cristaux (où les concentrations de Mo et d'Al sont les plus élevées) ont été évitées lors de l'analyse par microsonde (cf. *Chapitre 3*, §3.7.), la composition moyenne mesurée peut sous-estimer la valeur réelle, en particulier pour les temps courts. En outre, la gamme de granulométrie utilisée [40-100 µm] permet d'éliminer les variations de la composition moyenne du liquide. En tenant compte de ces limitations, la Figure 135 indique que l'Équation 56 est suffisante pour extraire les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la dissolution de Mo et de Al et cette équation a été utilisée pour extraire des valeurs de Ci_s et τ à chaque température.

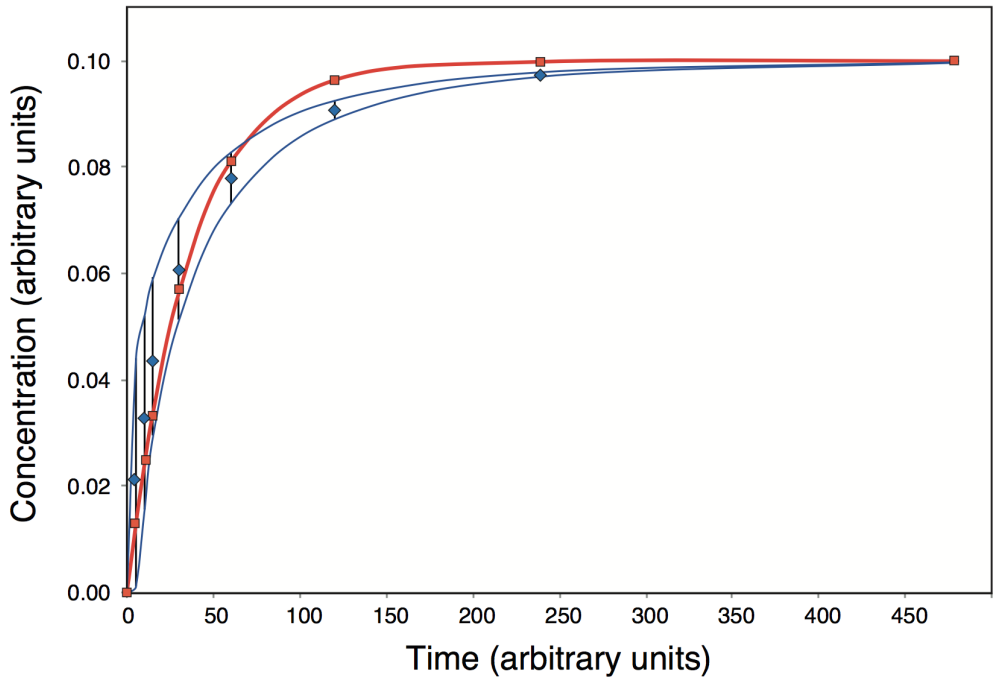


Figure 135 : Variation de la composition moyenne du liquide en fonction du temps dans le cas de la dissolution d'une sphère. Les lignes bleues sont le résultat d'un calcul théorique basé sur l'hypothèse de la dissolution d'une sphère dans un milieu fini qui devient saturé pour un temps infini. La ligne rouge est un exemple de la fonction empirique de l'Équation 56 utilisée pour fitter ici les données théoriques.

Les fits des points expérimentaux obtenus à partir de l'Équation 56 sont représentés sur la Figure 110, pour les mélanges entre Na_2MoO_4 pur et F2 et les Figure 122 et Figure 123 pour les mélanges entre C-20MoTT et F2. Les très bons coefficients de détermination R^2 de ces fits, tous proches de 1, indiquent la qualité du modèle. Ces fits permettent d'extraire les valeurs du temps τ et de la concentration maximale dissoute dans le verre Ci_s pour l'aluminium et le molybdène à une température donnée (sauf pour 700 °C où aucune variation de composition du verre n'est observée). Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau 47 et le Tableau 48. Les valeurs de τ obtenues pour l'aluminium sont plus faibles que pour le molybdène ce qui signifie que l'aluminium se dissout plus vite que le molybdène. Il est également constaté que les valeurs de τ et Ci_s sont très similaires, que le molybdène soit intégré sous forme de Na_2MoO_4 seul ou en mélange avec des aluminates. Ce dernier point démontre que la dissolution des aluminates dans le verre n'a pas d'influence sur celle de Na_2MoO_4. La dissolution de Na_2MoO_4 dépend de sa solubilité intrinsèque. De plus, la valeur maximale de concentration en molybdène Mo_s, marquée par le palier de concentration sur les courbes de la Figure 110 et de la Figure 123, est quelle que soit la température, inférieure à la valeur théorique (en pointillés sur les figures) calculée par bilan massique à partir des compositions des précurseurs et du rapport F/V. Ceci est en accord avec les résultats de DRX *ex-situ* qui révèlent la présence de Na_2MoO_4 non dissous pour l'ensemble des temps et températures testés (cf. Figure 108 et Figure 114). En revanche, la valeur maximale de concentration en aluminium Al_s tend vers la composition qui correspond à une dissolution totale avec l'augmentation de la température. En effet, les résultats de DRX *ex-situ* (cf. Figure 114) montrent que l'intégralité des aluminates de sodium a été dissoute. Ces observations montrent que la dissolution du molybdène s'arrête quand le verre est saturé en MoO_3. La solubilité du molybdène est contrôlée thermodynamiquement alors que celle de l'aluminium est contrôlée par la quantité d'aluminium totale disponible dans le système.

Tableau 47 : Valeurs de τ et Ci_s pour l'élément Mo aux températures considérées pour le mélange Na_2MoO_4 + F2.

Mo	**R^2**	**Mo_s (%atm)**	**τ (min)**
700 °C	-	-	-
800 °C	0,88	0,099 ± 0,047	387 ± 258
900 °C	0,99	0,115 ± 0,004	11,0 ± 2,3
1000 °C	0,97	0,160 ± 0,009	7,5 ± 3,1

Tableau 48 : Valeurs de τ et Ci_s pour les éléments Al et Mo aux températures considérées pour le mélange C-20MoTT + F2.

Al	**R^2**	**Al_s (%atm)**	**τ (min)**
700 °C	-	-	-
800 °C	0,92	1,61 ± 0,25	115 ± 39
900 °C	0,99	2,24 ± 0,08	9,8 ± 4,5
1000 °C	0,99	2,33 ± 0,05	2,8 ± 1,9
Mo	**R^2**	**Mo_s (%atm)**	**τ (min)**
700 °C	-	-	-
800 °C	0,90	0,086 ± 0,024	282 ± 138
900 °C	0,99	0,129 ± 0,003	18,8 ± 2,1
1000 °C	0,99	0,151 ± 0,004	4,1± 0,7

En dérivant l'Équation 56, on obtient la vitesse de dissolution de l'élément i en fonction du temps pour une température donnée par l'Équation 57 :

$$Vi = \frac{dCi}{dt} = \frac{Ci_s}{\tau} e^{\frac{-t}{\tau}} \qquad \textit{Équation 57}$$

Vi: vitesse de dissolution de l'élément i

Les vitesses de dissolution des phases aluminates et du molybdate de sodium sont ainsi tracées sur la Figure 136. Il est confirmé que quelle que soit la température (hormis à 700°C où les réactions n'ont pas commencé), la vitesse de dissolution du molybdène est limitante comme il a été mis en évidence à 1000 °C par expérience au MEBE (cf. Figure 124).

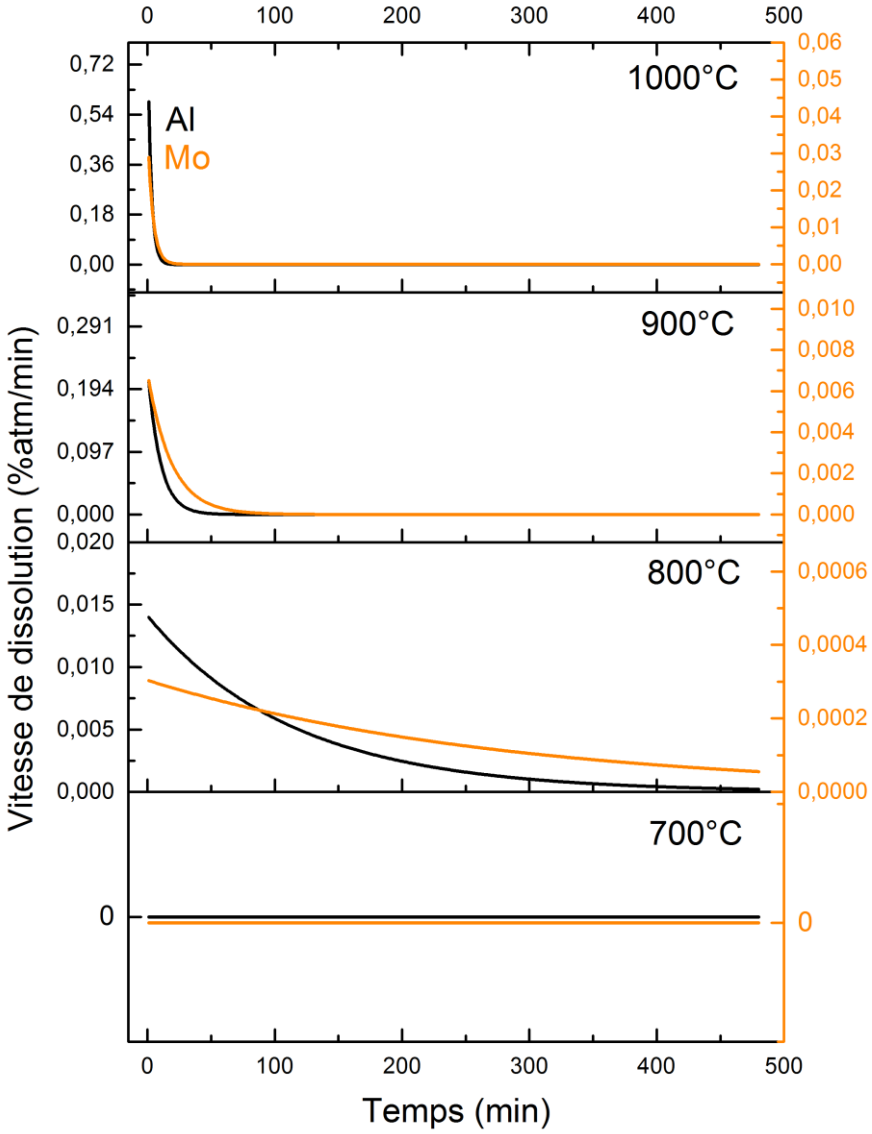


Figure 136 : Vitesses de dissolution des phases aluminates et du molybdate de sodium en fonction de la température et du temps.

Le tracé du logarithme népérien du paramètre τ en fonction de l'inverse de la température (cf. Figure 137) pour le mélange entre C-20MoTT et F2 montre que τ est relié à la température selon une loi d'Arrhénius dans la gamme [800-1000 °C]. La pente de la courbe [$E_A/(R*10^4)$], avec R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$), permet de déterminer les énergies d'activation du temps caractéristique de la dissolution de l'aluminium (212,6 ± 28,6 $kJ.mol^{-1}$) et du molybdène (241,4 ± 27,1 $kJ.mol^{-1}$). Ces énergies d'activation sont similaires. De plus, la comparaison des analyses microsonde des verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT ou le

composé pur de Na_2MoO_4 (cf. Figure 138) montre que les points expérimentaux sont parfaitement superposés. L'énergie d'activation du molybdène est alors la même qu'il soit intégré sous forme de Na_2MoO_4 seul ou avec des aluminates.

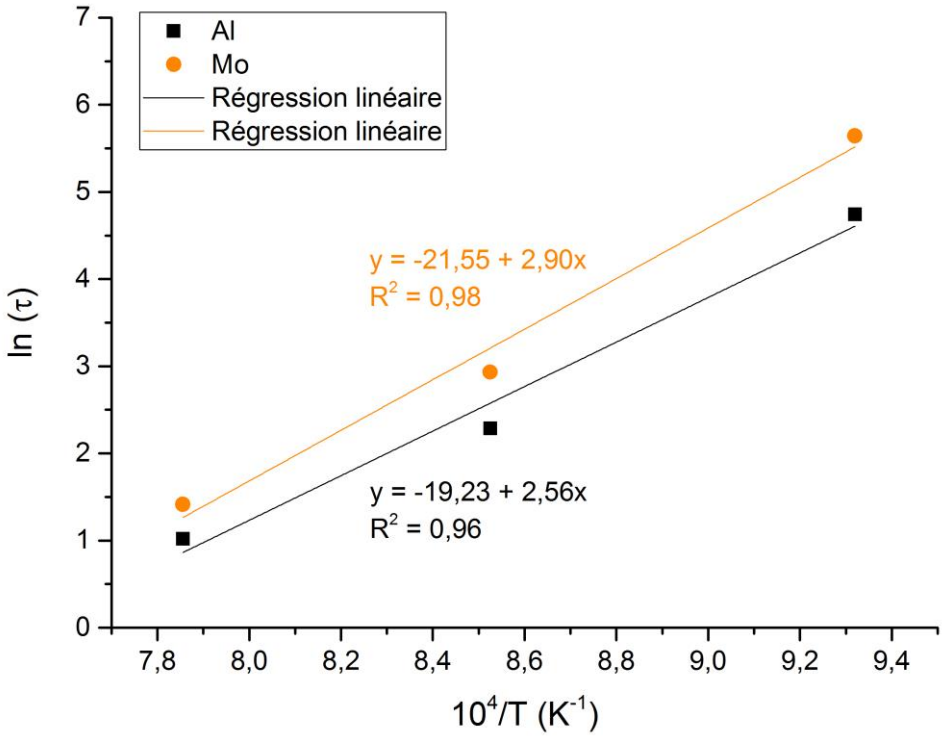


Figure 137 : Mise en évidence du comportement arrhénien du temps caractéristique τ de la dissolution de l'aluminium et du molybdène dans le verre dans la gamme de température [800-1000 °C].

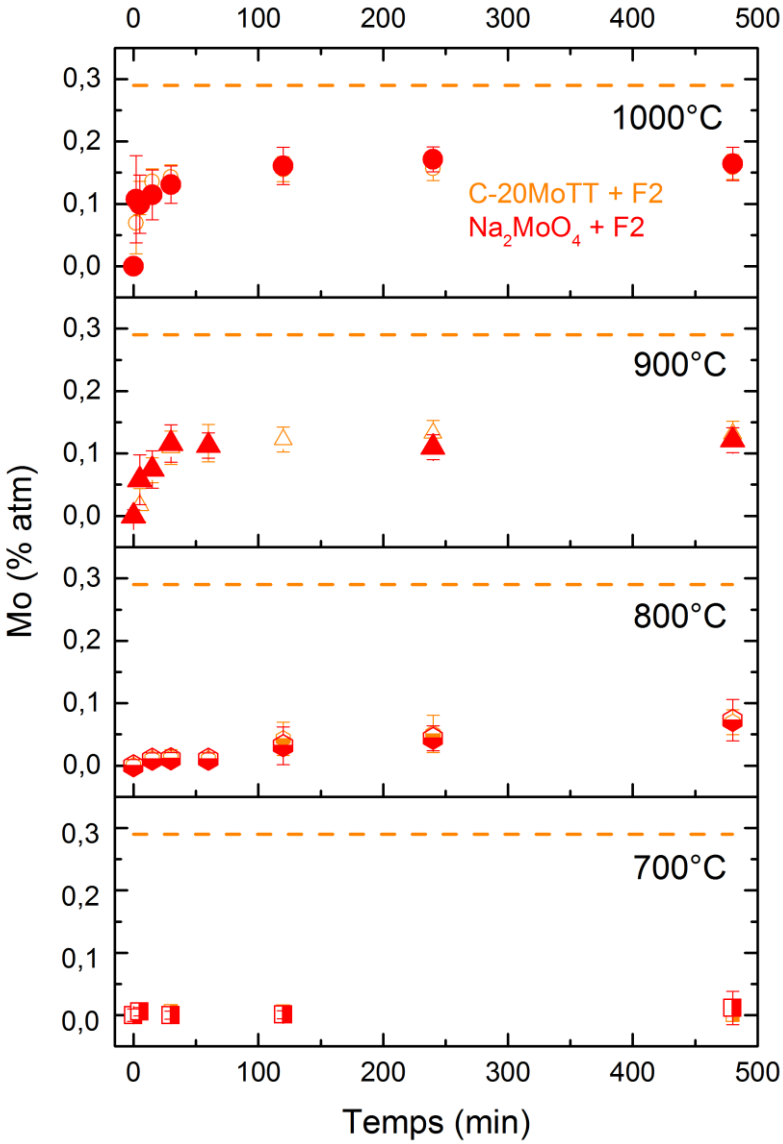


Figure 138 : Mise en évidence de l'indépendance de la dissolution du molybdène par comparaison des % atomiques en Mo incorporés dans le verre déterminés par analyses microsonde des verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT ou le composé pur de Na_2MoO_4.

La dissolution du molybdène étant contrôlée thermodynamiquement, il est important de savoir comment varie la concentration à saturation Mo_s avec la température. Le tracé du logarithme népérien de Mo_s en fonction de l'inverse de la température (cf. Figure 139) montre que la concentration Mo_s est reliée à la température selon une loi d'Arrhénius. Compte tenu de la similarité des données utilisant Na_2MoO_4 pur ou en mélange dans C-20MoTT, les séries de données ont été combinées pour cet

exercice. L'énergie d'activation associée est de 29,8 ± 3,8 kJ.mol^{-1}. Ces résultats peuvent être comparés aux travaux de S. Schuller [32] réalisés sur un verre appartenant au système SiO_2-B_2O_3-Na_2O-MoO_3-Cs_2O, qui montrent un comportement similaire de Mo_s avec la température et une énergie d'activation proche (37,7 ± 1,2 kJ.mol^{-1}). Il est à noter que le même type d'exercice n'est pas pertinent pour les teneurs en aluminium, car celles-ci ne correspondent pas à une saturation thermodynamique.

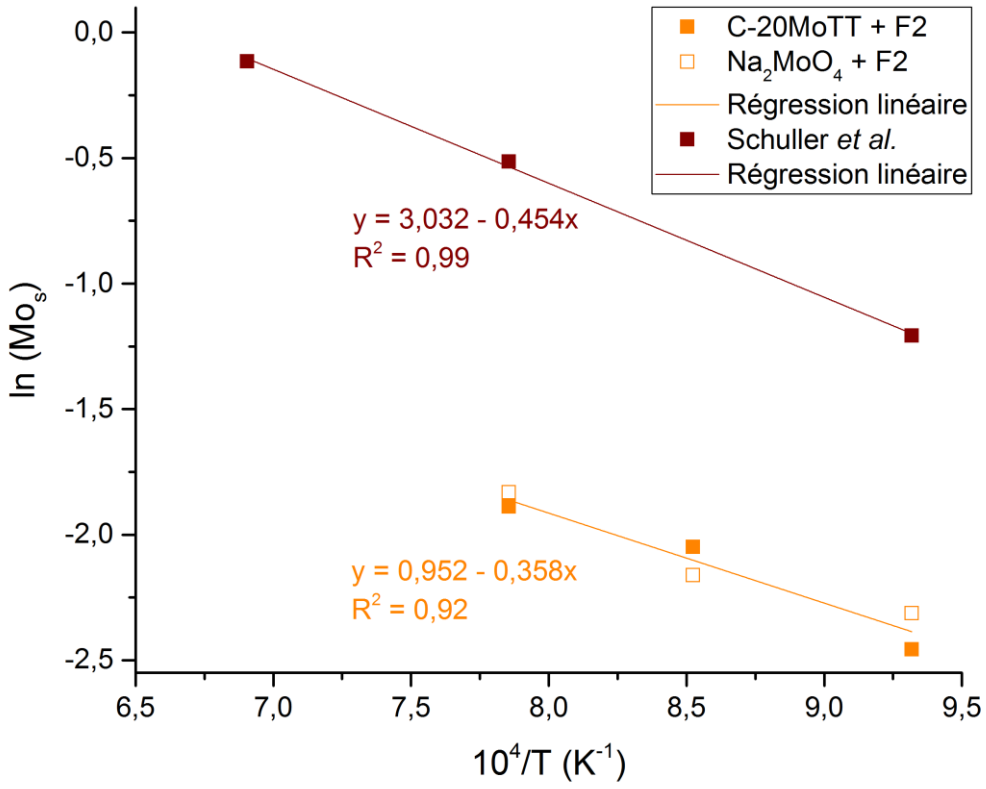


Figure 139 : Mise en évidence du comportement arrhénien de la concentration à saturation en molybdène Mo_s lors de la dissolution du molybdène dans le verre dans la gamme [800-1000 °C].

A partir des compositions des matrices vitreuses homogènes déterminées précédemment par analyses microsonde, la viscosité des verres peut être calculée dans la gamme [750-1000 °C] à l'aide du calculateur Glass Viscosity Calculator [33] développé par Fluegel à partir de données de la littérature. Pour vérifier les valeurs de viscosité obtenues avec ce calculateur, la viscosité d'un verre de la série calcinat-fritte (900 °C-30 minutes) a été mesurée expérimentalement et comparée à la viscosité calculée à 1000 °C (cf. Tableau 49). La viscosité de la fritte F2 seule a également été choisie comme référence. Dans les deux cas, le rapport viscosité mesurée sur viscosité calculée est similaire ce qui confirme la validité des viscosités calculées avec Glass Viscosity Calculator.

Tableau 49 : Exemple de valeur de viscosité à 1000 °C mesurée expérimentalement et calculée à l'aide du calculateur Glass Viscosity Calculator pour la fritte de verre de référence F2 et le verre issu du test de réactivité à 900 °C pendant 30 minutes entre le calcinat C-20MoTT et la fritte F2.

	Viscosité 1000 °C mesurée (Poises)	**Viscosité 1000 °C calculée (Poises)**	**Mesurée /calculée**
F2	743	718	1,03
Verre 900 °C 30min	1547	1532	1,01

Le calculateur Glass Viscosity Calculator [33] a ainsi été utilisé pour évaluer les valeurs des viscosités pour l'ensemble des verres de la série calcinat-fritte à partir des coefficients VFT ainsi que les valeurs des énergies d'activation de la viscosité dans la gamme de température [750-1000 °C] (cf. Tableau 50). La viscosité à 1000 °C est donnée à titre d'exemple dans le Tableau 50 pour chaque verre. Le logarithme népérien de la viscosité du verre peut ainsi être tracé en fonction de l'inverse de la température dans la gamme [750-1000 °C] (cf. Figure 140). Une régression linéaire de très bonne qualité, le coefficient R^2 étant quasiment égal à 1, permet d'extraire les énergies d'activation de la viscosité de chaque verre (cf. Tableau 50). Il est montré que la moyenne de l'énergie d'activation de la viscosité sur l'ensemble des verres (227,3 ± 13,0 kJ.mol^{-1}) est très proche des énergies d'activation du temps caractéristique τ de la dissolution de l'aluminium (212,6 ± 28,6 kJ.mol^{-1}) et du molybdène (241,4 ± 27,1 kJ.mol^{-1}) déterminées précédemment. Ceci est vérifié car la variation de viscosité liée à la composition du verre (1 ordre de grandeur en ln) est négligeable par rapport à la viscosité liée à la température (6 ordres de grandeur en ln).

Ce lien entre la viscosité du verre et le temps τ caractéristique de la dissolution est très intéressant car il prend en compte l'influence de la composition du verre. Toutefois, des paramètres comme la taille des cristaux ou leur fome ont également une influence sur le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique (des grains plus gros et/ou sphériques prenant plus de temps pour se dissoudre). La loi de Noyes-Whitney modifiée ou celle de Hixson-Crowell [34] prennent d'ailleurs en considération ces modifications de surface. Un exemple d'application prenant en compte la taille des grains est présenté dans la publication de nos travaux fournie en Annexe 13.

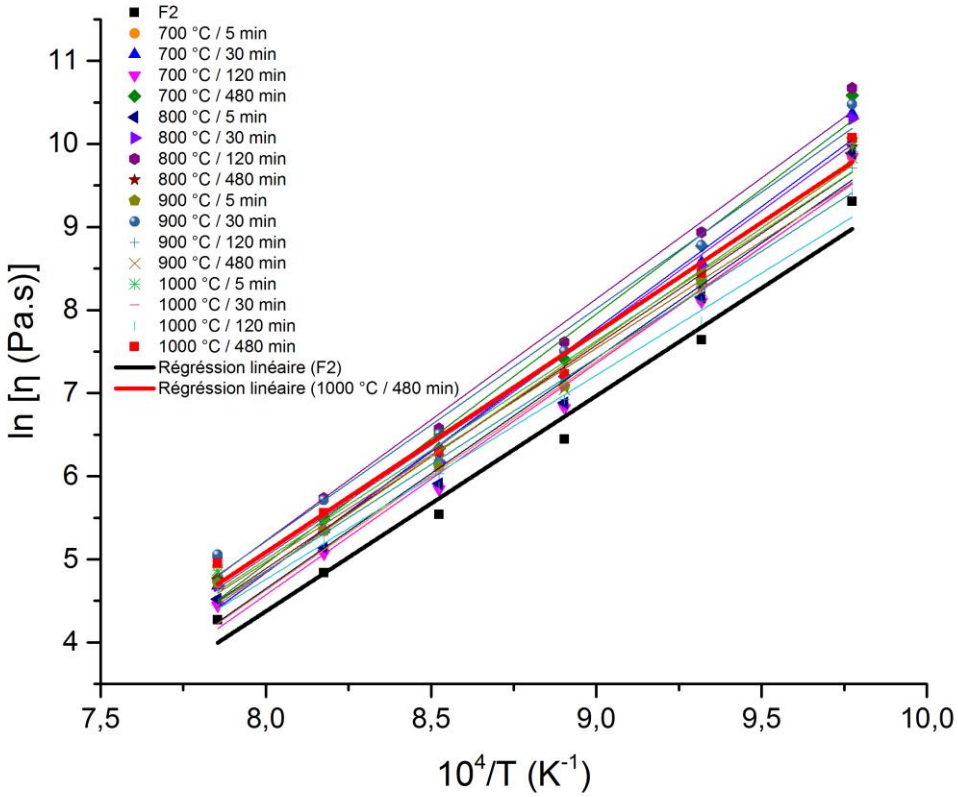


Figure 140 : Evolution du logarithme de la viscosité des verres issus des tests de réactivité entre la fritte F2 et le calcinat C-20MoTT en fonction de l'inverse de la température dans la gamme [750-1000 °C]. Les valeurs de viscosité sont obtenues à partit des coefficients VFT déterminés à l'aide du calculateur Glass Viscosity Calculator [33].

Tableau 50 : Energies d'activation de la viscosité dans la gamme [750-1000 °C] pour les verres issus des tests de réactivité entre la fritte F2 et le calcinat C-20MoTT et viscosité des verres à 1000 °C.

Température (°C)	Temps (min)	R^2	pente	E_a (kJ.mol^{-1}) ± 1	Viscosité à 1000 °C (Pa.s)
700	5	0,98	2,76	229	90,8
700	30	0,98	2,94	244	107,5
700	120	0,98	2,79	232	85,0
700	480	0,99	3,01	250	118,8
800	5	0,98	2,77	230	91,6
800	30	0,98	2,90	241	107,2
800	120	0,99	2,91	242	158,0
800	480	0,98	2,66	222	113,2
900	5	0,98	2,75	229	110,9
900	30	0,98	2,79	232	153,2
900	120	0,98	2,55	212	112,3
900	480	0,98	2,57	214	127,1
1000	5	0,98	2,61	217	127,3
1000	30	0,98	2,64	220	130,8
1000	120	0,98	2,45	203	103,6
1000	480	0,98	2,63	219	137,9

5.3. Effet d'une fritte de verre complexe sur la dissolution du molybdène

L'étude microstructurale par DRX *ex-situ* associée à un affinement Rietveld (cf. Tableau 46) des mélanges de poudres de calcinat et de fritte FNOC57 traités thermiquement à 800 °C montre que quelle que soit la forme de Na_2MoO_4 dans le mélange fritte-calcinat (c'est à dire seul ou en présence d'aluminates de sodium), la cristallisation de molybdate de calcium $CaMoO_4$ est toujours observée. Lorsque le précurseur de départ est le calcinat C-20MoTT, ce verre à 800 °C contient seulement 3,5 % massiques de phases cristallisées, soit moitié moins qu'à partir de Na_2MoO_4 seul. En revanche, une quantité similaire de $CaMoO_4$ (~ 1,2 % massique) s'est formée.

Les résultats de DRX *in-situ* en température (cf. Figure 128) montrent que la formation de $CaMoO_4$ est subséquente à l'incorporation du Na_2MoO_4 dans la fritte de verre après passage par la transition vitreuse de la fritte (517 °C). Cette phase est une phase intermédiaire réactionnelle car elle résulte de la réaction entre le molybdène du calcinat et le calcium de la fritte. Plus précisément, il est proposé que la formation de $CaMoO_4$ soit engendrée par la dissolution de Na_2MoO_4 à partir de 600 °C (Na_2MoO_4 est alors sous forme solide) dans la fritte de verre selon l'Équation 58 :

$$Na_2MoO_{4\,(s)} + CaO_{(l)} \xrightarrow{600°C} CaMoO_{4(s)} + Na_2O_{(l)} \qquad \textit{Équation 58}$$

Ceci est confirmé par le fait que Na_2MoO_4 ne soit observé ni sur les diffractogrammes à 800 °C de la Figure 125 et de la Figure 126 ni au refroidissement en DRX *in-situ* (cf. Figure 127). L'intégralité du Mo contenu dans Na_2MoO_4 a été dissoute dans le réseau vitreux pour former $CaMoO_4$.

Une deuxième possibilité est la formation de $CaMoO_4$ à partir du Mo dissous dans le liquide selon l'Équation 59 :

$$Na_2MoO_{4\ (l)} + CaO_{(l)} \xrightarrow{600°C} CaMoO_{4(s)} + Na_2O_{(l)} \qquad \textit{Équation 59}$$

Une telle réaction peut expliquer l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction associés à $CaMoO_4$ dans la gamme de température [700 °C-900 °C] pour le mélange C-20MoTT+FNOC57 (cf. Figure 127). La diminution en intensité des pics de diffraction associés à $CaMoO_4$ à des températures supérieures à 900 °C indique la dissolution de cette phase, dissolution qui semble complète à 1100 °C. A ce propos, les résultats de DRX *ex-situ* montrent qu'un temps de traitement thermique plus long (480 minutes au lieu de 60 minutes) permet la dissolution quasi-complète de $CaMoO_4$ à 1000 °C.

En outre, la Figure 141 montre que lorsque le liquide est homogène à 1100 °C, la concentration en molybdène à saturation calculée (0,30 % atomique) par bilan masse pour le mélange C-20MoTT + FNOC57 est supérieure à celle extrapolée (0,19 % atomique) à partir des résultats obtenus sur les mélanges C-20MoTT+F2 et Na_2MoO_4+F2. Cela signifie que le seuil de solubilité de $CaMoO_4$ est plus grand dans la fritte FNOC57 que celui de Na_2MoO_4 dans la fritte F2.

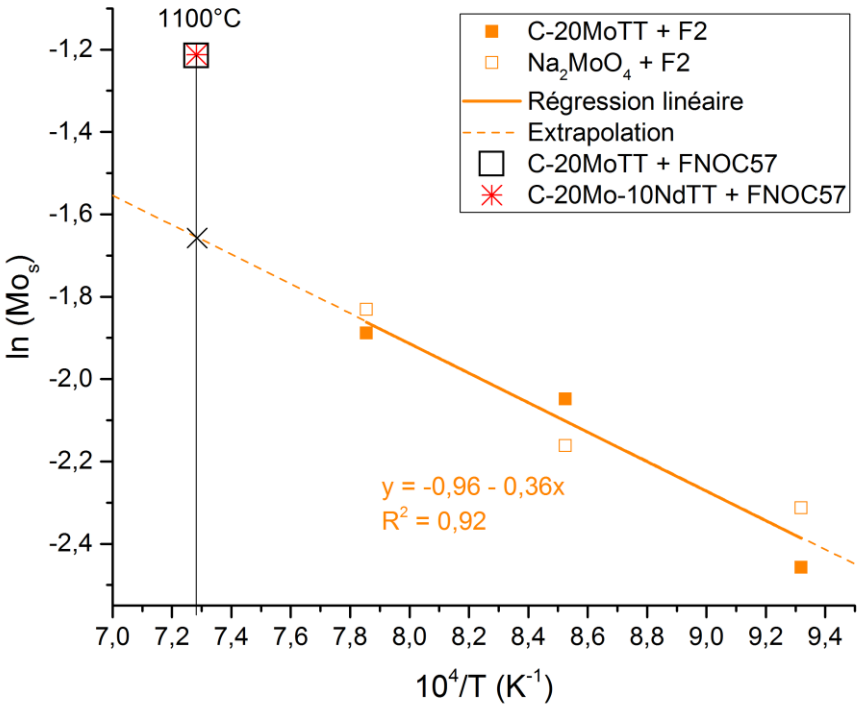


Figure 141 : Comparaison des conditions de saturation des phases $CaMoO_4$ et Na_2MoO_4 à partir de mélanges mettant en jeu différents calcinats et frittes de verre.

La présence de SiO_2 sous forme cristobalite ou quartz mise en évidence à la fois en DRX *ex-situ* et *in-situ* à 800 °C indique que l'activité thermodynamique de la silice devient élevée. La dissolution de $NaAl_6O_{9,5}$, qui a lieu à cette même température, pourrait nécessiter la stabilisation des unités AlO_6 par les ions sodium initialement modificateurs dans le réseau silicaté, ce qui aurait comme effet de le polymériser très rapidement. Cependant, dans ce cas, il est difficile d'expliquer pourquoi un tel effet n'est pas observé pour la fritte F2. En effet, un calcul du degré de polymérisation montre que NBO/T[26] est de 0,1 pour la fritte F2 et de 0,16 pour la FNOC57. Ces valeurs indiquent que le réseau est très polymérisé dans les deux cas.

[26] Le degré de polymérisation est défini comme étant le rapport entre le nombre d'oxygènes non-pontants et le nombre de tétraèdres (NBO/T). Dans notre système, NBO = 2*[Na_2O+Li_2O+ZnO+ZrO_2+CaO-Al_2O_3-B_2O_3*N_4] et T=SiO_2 + 2*(Al_2O_3) + 2*(B_2O_3*N_4) avec N_4 est la fraction d'unités $[BO_4]^-$. Les concentrations sont en % molaires.

5.4. Effet du néodyme sur la dissolution du molybdène

La présence d'oxyde de néodyme dans le mélange entre le calcinat mixte C-20Mo-10NdTT et la fritte FNOC57 se caractérise à l'état initial en DRX par la phase $NdAlO_3$ cristallin dans le calcinat (cf. Figure 131) ce qui n'exclut pas que la phase amorphe contiennent également du néodyme comme il a été vu au *Chapitre 4*. Les résultats de DRX *in-situ* en température réalisée sur ce mélange, et dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, montrent que l'oxyde de néodyme n'a pas d'influence sur le domaine de stabilité en température du Na_2MoO_4 [30 °C-500 °C]. En revanche, il retarde de 100 °C l'apparition de $CaMoO_4$ stable dans la gamme [700-1000 °C] et avance à 700 °C la dissolution de $NaAl_6O_{9,,5}$ au lieu de 800 °C. De plus, il étend le domaine de stabilité de SiO_2 de ±100 °C autour de 800 °C (cf. Tableau 51).

Les résultats de DRX *in-situ* montrent la dissolution de Na_2MoO_4 dans la fritte de verre à 600 °C et la formation concomitante de la phase intermédiaire $NaNdMo_2O_8$. Il est proposé que cette phase soit formée par réaction entre les phases cristallines Na_2MoO_4 et le néodyme contenu dans l'amorphe du calcinat (la proportion en $NdAlO_3$ cristallin restant inchangée à 600 °C).

Le Na_2MoO_4 restant engendre la formation de $CaMoO_4$ à 700 °C par réaction avec le calcium de la fritte de verre selon l'Équation 58 ou l'Équation 59 comme il a été vu précédemment. La dissolution complète de $NaNdMo_2O_8$ à 900 °C libère du molybdène dans le verre qui réagit avec le calcium de la fritte entraînant une augmentation de la proportion en $CaMoO_4$ traduite par une augmentation de l'intensité du pic de diffraction de cette phase (cf. Figure 130). Comme précédemment, l'absence de pic de cristallisation de Na_2MoO_4 au refroidissement en DRX *in-situ* (cf. Figure 130) montre que l'intégralité du Na_2MoO_4 a été consommée pour former $NaNdMo_2O_8$ et $CaMoO_4$.

Contrairement aux conditions du MEB environnemental (cf. Figure 129) qui ne permettent pas de redissoudre les phases cristallines même à haute température, les résultats de DRX *in-situ* montrent que le verre est homogène à 1100 °C. Les phases cristallines présentes initialement dans le mélange ou intermédiaires réactionnelles formées par réactions entre les précurseurs ($CaMoO_4$) lors de l'élévation en température sont complètement dissoutes.

En outre, la Figure 141 montre à nouveau que la concentration en molybdène à saturation à 1100 °C calculée (0,30 % atomique) par bilan masse pour le mélange C-20Mo-10NdTT + FNOC57 est supérieure à celle extrapolée (0,19 % atomique) à partir des résultats obtenus sur les mélanges C-20MoTT+F2 et Na_2MoO_4+F2. Ceci souligne que quel que que soit le calcinat (C-20MoTT ou C-20Mo-10NdTT), le seuil de solubilité de $CaMoO_4$ est plus grand dans la fritte FNOC57 que celui de Na_2MoO_4 dans la fritte F2.

Enfin, il est important de constater que la gamme de composition retenue pour ce mélange (1 % molaire de MoO_3 et 0,21 % molaire de Nd_2O_3) n'a pas engendré la formation de silicates de terre rare et de calcium de type ($Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$). Le calcium s'est uniquement associé à du molybdène pour former $CaMoO_4$.

Tableau 51 : Domaines de stabilité des phases en présence dans les mélanges C-20MoTT+ FNOC57 et C-20Mo-10NdTT + FNOC57 lors d'une élévation en température par DRX in-situ.

Phases	**C-20MoTT + FNOC57 F/V=0,89**	**C-20Mo-10NdTT + FNOC57 F/V=0,89**
$NaAl_6O_{9,5}$	[30-800 °C]	[30-700 °C]
Na_2MoO_4	[30-500 °C]	[30-500 °C]
$CaMoO_4$	[600-1000 °C]	[700-1000 °C]
SiO_2	800 °C	[700-900 °C]
$NdAlO_3$	-	[30-800 °C]
$NaNdMo_2O_8$	-	[600-800 °C]

6. Conclusion – Résumé

La méthodologie mise en œuvre pour cette étude a permis de développer un premier modèle de chimie réactionnelle qui s'opère au cours du processus d'élaboration d'un verre de composition simplifiée contenant de l'oxyde de molybdène du point de vue de la composition, de la microstructure, de la structure et de la rhéologie.

Les proportions de phases cristallines déterminées par DRX associée à des affinements de type Rietveld ont permis de décrire quantitativement l'évolution de la dissolution des phases cristallines présentes initialement dans le calcinat ($NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$ et Na_2MoO_4) en fonction de la température et du temps. Il a été montré que les phases aluminates se dissolvent pour des températures et des temps inférieurs à ceux de Na_2MoO_4. Les analyses par spectroscopie RMN MAS ^{27}Al et ^{11}B complètent ces informations en apportant un point de vue local et structural. Les spectres acquis ont permis de corréler la dissolution des aluminates à l'évolution du réseau borosilicaté. La nécessité de compenser les unités $[AlO_4]^-$ par du sodium lors de l'incorporation des aluminates dans le réseau conduit à une diminution des unités $[BO_4]^-$. Cet effet est exacerbé pour la phase $NaAl_6O_{9,5}$ qui, par sa structure, n'apporte qu'un atome de sodium pour six atomes d'aluminium. En revanche, la dissolution de Na_2MoO_4 n'affecte pas le réseau boraté. Les unités $[MoO_4]^{2-}$ s'insèrent dans les zones dépolymérisées du réseau vitreux. Les cinétiques de dissolution de l'aluminium et du molybdène ont été modélisées selon une loi cinétique du premier ordre basée sur la loi de Noyes-Whitney. Il a été montré que la dissolution de Na_2MoO_4 est contrôlée par la solubilité intrinsèque du MoO_3 dans le verre (contrôle thermodynamique). Le Na_2MoO_4 se dissout indépendamment des aluminates de sodium dont la dissolution est contrôlée cinétiquement. Les réactions de dissolution de Na_2MoO_4 et des aluminates présentent un comportement arrhénien avec la température dont les valeurs des énergies d'activation sont proches de celles de la viscosité du verre. Le modèle utilisé suppose que les effets de gradients de composition sont négligeables. Il pourrait être intéressant de développer un modèle plus complexe prenant en compte ces effets. Ces travaux font l'objet d'une publication fournie en Annexe 13.

Il a également été mis en évidence que la complexification de la fritte de verre par ajout d'oxyde de calcium engendre la formation de la phase $CaMoO_4$. Cette phase, dite « intermédiaire réactionnelle », se forme par réaction entre le molybdène du calcinat et le calcium de la fritte de verre et se redissout à haute température. Comme Na_2MoO_4, elle est un constituant majeur de la « yellow phase » formée dans les systèmes plus complexes. L'ajout d'oxyde de néodyme dans le calcinat n'affecte pas la cristallisation de $CaMoO_4$ dans les conditions initiales choisies. La cristallisation de silicates de terre rare et de calcium $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ n'a pas été observée.

7. Références bibliographiques

1. Scholze, H., *Le verre. Nature, structure et propriétés.* Institut du verre, Paris, 1980.
2. Engelhardt, G. and D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. 1987: John Wiley & Sons, New York.
3. Bardez, I., *Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2004.
4. Haller, W., et al., *Metastable Immiscibility Surface in the System Na_2O-B_2O_3-SiO_2.* Journal of the American Ceramic Society, 1970. **53**(1): p. 34-39.
5. Petrosyan, Y.G., E.V. Tkachenko, and V.M. Zhukovskii, *Phase diagrams of the systems Na_2MoO_4-$MMoO_4$ (M is Ca, Sr, or Ba).* Inorganic Materials, 1975. **11**(9): p. 1381-1384.
6. Bordier, S., *Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires. Application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoïdes.* Thèse de doctorat de l'Université Aix-Marseille, 2015.
7. Grynberg, J., et al., *Importance of the Atmosphere on the Mechanisms and Kinetics of Reactions Between Silica and Solid Sodium Carbonate.* International Journal of Applied Glass Science, 2015. **6**(4): p. 428-437.
8. Brown, J.F., D. Clark, and W.W. Elliott, *13. The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite.* Journal of the Chemical Society (Resumed), 1953(0): p. 84-88.
9. Fenner C.N., *The stability relations of the silica minerals.* American Journal of Science, 1913. **36**: p. 331-384.
10. Stevens, S.J., R.J. Hand, and J.H. Sharp, *Polymorphism of silica.* Journal of Materials Science, 1997. **32**(11): p. 2929-2935.
11. Dell, W.J., P.J. Bray, and S.Z. Xiao, *^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **58**(1): p. 1-16.
12. Bunker, B.C., et al., *Multinuclear Nuclear-Magnetic-Resonance and Raman Investigation of Sodium Borosilicate Glass Structures.* Physics and Chemistry of Glasses, 1990. **31**(1): p. 30-41.
13. Du, L.S. and J.F. Stebbins, *Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution B-11, Al-27 and O-17 NMR study.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(43-45): p. 3508-3520.
14. Du, W.-F., et al., *Study of Al_2O_3 effect on structural change and phase separation in Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glass by NMR.* Journal of Materials Science, 2000. **35**(19): p. 4865-4871.
15. Yamashita, H., et al., *Nuclear magnetic resonance studies of 0.139MO (or M'2O) • $0.673SiO_2$ • $(0.188 - x)Al_2O_3$ • xB_2O_3 (M = Mg, Ca, Sr and Ba, M' = Na and K) glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **331**(1-3): p. 128-136.

16. El-Damrawi, G., et al., *^{11}B, ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 glasses.* Physics and Chemistry of Glasses, 1993. **34**(2): p. 52-57.

17. Yun, Y.H. and P.J. Bray, *Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1978. **27**(3): p. 363-380.

18. Caurant, D., et al., *Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO_2-Na_2O-CaO-B_2O_3 glasses.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(3): p. 774-783.

19. Magnin, M., *Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2009.

20. Short, R.J., et al., *Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions.* Journal of Nuclear Materials, 2005. **340**: p. 179-186.

21. Sawaguchi, N., T. Yokokawa, and K. Kawamura, *Mo K-edge XAFS in Na_2O-K_2O-SiO_2 glasses.* Physics and Chemistry of Glasses, 1996. **37**(1): p. 13-18.

22. Calas, G., et al., *Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study.* Journal of Nuclear Materials, 2003. **322**(1): p. 15-20.

23. Farges, F., et al., *Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. I. Influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum.* Canadian Mineralogist, 2006. **44**: p. 731-753.

24. Caurant, D., et al., *Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS NMR and Raman spectroscopies.* Journal of Nuclear Materials, 2010. **396**(1): p. 94-101.

25. Chouard, N., *Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène.* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.

26. Ledieu, A., et al., *Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **343**(1-3): p. 3-12.

27. Pokorny, R., et al., *Kinetic model for quartz and spinel dissolution during melting of high-level-waste glass batch.* Journal of Nuclear Materials, 2013. **443**(1-3): p. 230-235.

28. Noyes, A. and W. Whitney, *The rate of solution of solid substances in their own solutions.* Journal of the American Ceramic Society, 1897. **19**: p. 930.

29. Hrma, P., et al., *Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2011. **357**(3): p. 820-828.

30. Cable, M. and J.R. Frade, *The diffusion-controlled dissolution of spheres.* Journal of Materials Science, 1987. **22**(5): p. 1894-1900.

31. Zhang, Y., D. Walker, and C.E. Lesher, *Diffusive crystal dissolution.* Contributions to Mineralogy and Petrology, 1989. **102**(4): p. 492-513.

32. Schuller, S., *Elaboration des verres nucléaires. Dossier de synthèse présenté pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherches, Université de Montpellier II.* 2014.

33. Fluegel, A., *Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach.* Glass Technol. : Europ. J. Glass Sci. Technol. , 2007. **48**(1): p. 13-30.

34. Hixson, A.W. and J.H. Crowell, *Dependence of reaction velocity upon surface and agitation (I) theorical consideration.* Industrial and Engineering Chemistry, 1931. **23**: p. 923-931.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Le verre de conditionnement des déchets issus des solutions radioactives de haute activité est le produit des réactions chimiques entre un précurseur vitreux (fritte de verre) et le déchet (calcinat). Par une succession d'étapes, le déchet est séché, dénitré (calcination) puis mélangé à la fritte de verre (vitrification) pour être vitrifié à haute température (1100 °C à 1200 °C). Afin d'obtenir un verre monophasé à l'état liquide puis un verre de qualité optimale après refroidissement, les réactions doivent être complètes pour permettre l'incorporation totale du déchet au sein du réseau vitreux.

Dans cet objectif, ce travail apporte des éléments de compréhension sur la chimie et les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la vitrification. Il permet également de quantifier les cinétiques réactionnelles et d'en déterminer les paramètres influençants. Ceci est rendu possible grâce à une approche expérimentale visant à décrire la dissolution du déchet dans la fritte de verre en fonction de la composition des précurseurs, du temps et de la température. L'originalité de cette étude réside, entre autres, dans l'utilisation de techniques de caractérisation *in-situ* en température. Des expériences par Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) ainsi que des mesures d'Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétrique (ATG) ont été mises au point. Dans ce cas, les phénomènes sont observés de la température ambiante jusqu'à la température d'élaboration ce qui permet de décrire la totalité du mécanisme. L'ensemble des résultats a été corrélé afin de déterminer précisément les étapes réactionnelles mises en jeu lors de l'élaboration des verres pour un système simplifié. Ce système constitué d'une fritte de verre de type alumino-borosilicate de sodium et d'un calcinat contenant du nitrate de sodium et de l'oxyde d'aluminium (composés majeurs présents dans les calcinats complexes) a été complexifié progressivement afin de déterminer l'influence des éléments de faible solubilité, présents initialement dans les solutions de produits de fission à vitrifier. Les cas des oxydes de molybdène et de néodyme ont ainsi été en particulier étudiés. Ces éléments peuvent conduire, dans des conditions non optimales d'élaboration du verre, à la cristallisation d'une phase molybdique appelée « yellow phase » (riche en oxydes de molybdène, d'alcalins et d'alcalinoterreux) ou de silicates de terre rare. Ces phases ne sont pas souhaitées car elles peuvent avoir un impact sur la qualité du verre de conditionnement, en particulier son comportement à long terme vis-à-vis de l'altération.

Une étude spécifique au calcinat a permis de déterminer les conditions de formation (temps, température) des phases cristallines de type molybdates (Na_2MoO_4) et aluminates ($NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9,5}$,

$NaAl_{11}O_{17}$ et $NdAlO_3$) ainsi que leur domaine de stabilité. La proportion de la phase amorphe des calcinats en sortie de calcinateur et après un traitement thermique à 1000 °C a pu également être quantifiée grâce à un affinement Rietveld des diffractogrammes de DRX *ex-situ* des poudres de calcinats mélangées à un standard interne (silicium). Le couplage des données issues des diverses techniques expérimentales (DRX/Rietveld, RMN MAS ^{23}Na et ^{27}Al, ICP, chromatographie ionique et ATD/ATG) nous a permis de calculer par bilan massique une composition précise de l'amorphe des calcinat.

Les résultats majeurs mis en évidence lors de la calcination des solutions de produits de fission simplifiées étudiées sont les suivants :

- La décomposition de l'acide phosphomolybdique dans le calcinateur favorise la dénitration du nitrate de sodium pour former du molybdate de sodium Na_2MoO_4. Le sodium libéré réagit également avec l'alumine amorphe pour former $NaAl_6O_{9,5}$.
- La décomposition du nitrate de néodyme stabilise celle du nitrate de sodium et par conséquent ne favorise pas la réactivité entre le nitrate de sodium et l'alumine amorphe.
- L'acide phosphomolybdique favorise la décomposition du nitrate de néodyme et une phase mixte liée à une réaction entre ces deux composés et le nitrate de sodium est observée ($NaNdMo_2O_8$).

Les résultats majeurs liés à une élévation en température des calcinats sont les suivants:

- Le molybdène diminue la quantité d'amorphe lors du traitement thermique alors que le néodyme la maintient constante. Le molybdène et le néodyme ne sont pas contenus (ou peu dans le cas du Nd) dans la phase amorphe des calcinats après traitement thermique. Cet amorphe est majoritairement constitué d'alumine.
- Après traitement thermique, le molybdène et le néodyme sont systématiquement présents sous forme d'un seul composé cristallin (Na_2MoO_4 pour Mo et $NdAlO_3$ pour Nd). S'il n'est pas formé dans le calcinateur, le Na_2MoO_4 se forme par réaction entre l'acide phosphomolybdique et le nitrate de sodium résiduels. La cristallisation de $NdAlO_3$ s'opère quant à elle par réaction (entre 700 °C et 900 °C suivant la composition) entre l'oxyde de néodyme libéré par la dénitration de $Nd(NO_3)_3$ (~500 °C) et l'alumine amorphe.
- La phase $NaAlO_2$ est systématiquement observée à 700 °C dans les calcinats au cours de l'élévation en température. Elle est engendrée par la dénitration (maximale à ~ 650 °C) de la quantité de nitrate de sodium non décomposée lors de la calcination. $NaAlO_2$ peut réagir avec l'alumine amorphe pour former $NaAl_6O_{9,5}$ et/ou $NaAl_{11}O_{17}$. La stœchiométrie des phases aluminates de sodium varie en fonction des teneurs en oxydes de molybdène et de néodyme initialement contenues dans le calcinat. En effet, les calcinats enrichis en molybdène

contiennent peu d'amorphe et cristallisent préférentiellement $NaAl_6O_{9,5}$. Les calcinats enrichis en néodyme présentent quant à eux une grande réserve d'amorphe et cristallisent plutôt $NaAl_{11}O_{17}$, très riche en aluminium.

En outre, les résultats indiquent que l'état final du calcinat chauffé au cours d'une expérience de DRX *in-situ* est identique à celui obtenu après un traitement thermique d'une heure à 1000 °C. Ceci révèle une cohérence des résultats qui indique que la nature et la proportion des composés formés sont faiblement dépendantes du chemin thermique utilisé.

Nous montrons toutefois qu'après leur synthèse ou un traitement thermique, les calcinats sont très sensibles à l'hydratation au contact de l'air. Cette hydratation se manifeste par une transformation en tout ou partie de l'alumine amorphe et/ou des phases aluminates de sodium (en particulier $NaAlO_2$) en gibbsite ($Al(OH)_3$ cristallin). Néanmoins, ces effets d'hydratation sont réversibles. En effet, au-delà de 300 °C (température de décomposition de la gibbsite), les calcinats retrouvent leur microstructure initiale. Ce processus n'est en aucun cas problématique dans le procédé industriel qui met en jeu des températures élevées (1100 °C-1200 °C).

Les réactions calcinat-fritte ont permis de décrire quantitativement l'évolution de la dissolution des phases cristallines présentes initialement dans le calcinat en fonction de la température et du temps du point de vue de la composition chimique (microsonde) et de la microstructure (DRX/Rietveld). Un ordre de dissolution des phases cristallines dans le liquide a ainsi pu être établi ($NaAlO_2$>$NaAl_6O_{9,5}$>Na_2MoO_4) et cette dissolution est accélérée à haute température.

Des analyses par spectroscopie RMN MAS ^{27}Al et ^{11}B complètent ces informations en apportant un point de vue local et structural. La dissolution des aluminates est corrélée à l'évolution du réseau borosilicaté. La nécessité de compenser les unités $[AlO_4]^-$ par du sodium lors de l'incorporation des unités AlO_6 des aluminates de sodium dans le réseau conduit en effet à une conversion des unités $[BO_4]^-$ en BO_3. Cet effet est exacerbé pour la phase $NaAl_6O_{9,5}$ qui, par sa structure, n'apporte qu'un atome de sodium pour six atomes d'aluminium. En plus de ce mécanisme, il est suggéré que les unités $[AlO_4]^-$ soient également stabilisées par des ions sodium modificateurs dans le réseau silicaté (liaisons Si-O-Na). Ce dernier mécanisme devrait engendrer une polymérisation du réseau. Des études par RMN ^{29}Si permettraient de statuer sur ce point. Par ailleurs, en se basant sur des travaux de la littérature, les unités $[MoO_4]^{2-}$ s'insèrent dans les zones dépolymérisées du réseau. Nos travaux montrent que cette insertion est sans conséquence sur le réseau borosilicaté. Il est important de constater que, dans le cadre de notre étude, le molybdène s'insère sous forme Na_2MoO_4 (c'est-à-dire associé avec du sodium) ce qui est différent de MoO_3 dont l'incorporation nécessite un apport de sodium et mène à des modifications de structure (polymérisation du réseau silicaté, variation du rapport $[BO_3]/[BO_4]^-$) [1, 2].

Les cinétiques de dissolution de l'aluminium et du molybdène ont été modélisées selon une loi cinétique du premier ordre basée sur la loi de Noyes-Whitney. Il a été montré que la dissolution du Na_2MoO_4 est contrôlée d'une part par la solubilité thermodynamique du MoO_3 dans le verre, indépendamment de la dissolution des aluminates de sodium. La variation de la concentration en molybdène dans le verre à saturation peut être décrite par un comportement arrhénien avec la température et une énergie d'activation associée de 30±5 kJ/mol. D'autre part, les cinétiques de dissolution de Na_2MoO_4 et des aluminates présentent aussi un comportement arrhénien avec la température dont les valeurs des énergies d'activation sont proches de celles de la viscosité du verre (~230 kJ/mol). Les tests de réactivité avec une fritte enrichie en calcium ont permis de décrire également les mécanismes de formation d'intermédiaires réactionnels à l'origine de la cristallisation de la « yellow phase » pouvant se former dans des verres plus complexes. Plus particulièrement, nous montrons que du molybdate de calcium ($CaMoO_4$) est formé par réaction entre le Na_2MoO_4 contenu dans calcinat et le calcium de la fritte de verre vers 600 °C. La disparition totale de $CaMoO_4$ à 1100 °C pour la composition étudiée suggère que le seuil de solubilité de cette phase est plus grand que celui de Na_2MoO_4. Ce résultat est très favorable pour la problématique industrielle concernant la « yellow phase » dont Na_2MoO_4 et $CaMoO_4$ sont des constituants majeurs. Enfin, l'ajout d'oxyde de néodyme dans le calcinat n'affecte pas la cristallisation de $CaMoO_4$ dans les conditions initiales choisies pour notre étude. La cristallisation de silicates de terre rare et de calcium $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ n'a pas été observée.

Perspectives

Grâce à la stratégie expérimentale mise en jeu, nous avons obtenu de multiples informations sur le comportement des précurseurs au cours de l'élaboration. Nous avons notamment répondu aux interrogations industrielles qui concernent la formation des phases cristallines de type molybdate de sodium. Nous avons décrit comment le calcinat s'intègre et modifie le réseau borosilicaté en fonction de la nature des phases cristallines. Les résultats obtenus dans ce travail de thèse (équations chimiques, cinétiques des réactions, quantifications des pertes de masse, domaines de stabilité thermodynamique des phases, loi entre la réactivité chimique et la viscosité du verre…) contribuent à l'optimisation des précurseurs vis-à-vis de leur composition et de leur nature physico-chimique pour augmenter les taux de production de verre. Ceci pourrait conduire à une économie substantielle en termes de capacité de vitrification dans les usines, ainsi qu'en termes de réduction du volume de verre à stocker *in fine* en milieu géologique profond.

L'autre objectif est la description d'un modèle physico-chimique de l'élaboration de verre dans les creusets de vitrification et le couplage à terme à la modélisation magnétothermo-hydraulique développée dans le cadre de l'optimisation des fours de vitrification chauffés par induction directe. Les données expérimentales acquises permettront en effet d'implémenter un modèle numérique de type chimie-transport, développé en parallèle en collaboration avec l'équipe du Département de Modélisation des Systèmes et Structures (DM2S) du CEA Saclay. Ce modèle chimique 1D sera par la suite couplé et intégré au modèle physique 3D du creuset froid, en développement au Département de Traitement et de Conditionnement des Déchets (DTCD) du CEA Marcoule, afin de simuler in fine le fonctionnement complet du procédé. La détermination des enthalpies de formation des différentes phases cristallines d'intérêt, initiée par S. Bordier [3], ainsi que les modes de diffusion des espèces au sein du calcinat seraient également des paramètres clés pour la modélisation.

Par ailleurs, il serait intéressant d'approfondir les études en complexifiant davantage le calcinat avec notamment du strontium, baryum et césium qui sont d'autres éléments contenus dans les molybdates constitutifs de la « yellow phase ». Ceci permettrait d'acquérir de nouvelles données thermodynamiques et cinétiques sur la cristallisation et la dissolution du déchet dans la fritte de verre en fonction de la nature des molybdates.

Enfin, il a été mis en évidence la cristallisation systématique de l'aluminate de néodyme $NdAlO_3$ lors du traitement thermique des calcinats. La question du rôle de $TRAlO_3$ (TR=Nd, La, Pr, Gd…) comme précurseur de la cristallisation des silicates de terres rares apparaît légitime. Des premiers résultats réalisés dans le cadre de cette thèse (cf. Figure 142) militent en faveur de cette hypothèse et il serait intéressant d'étudier l'impact de la nature de la terre rare sur le domaine de stabilité de $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$.

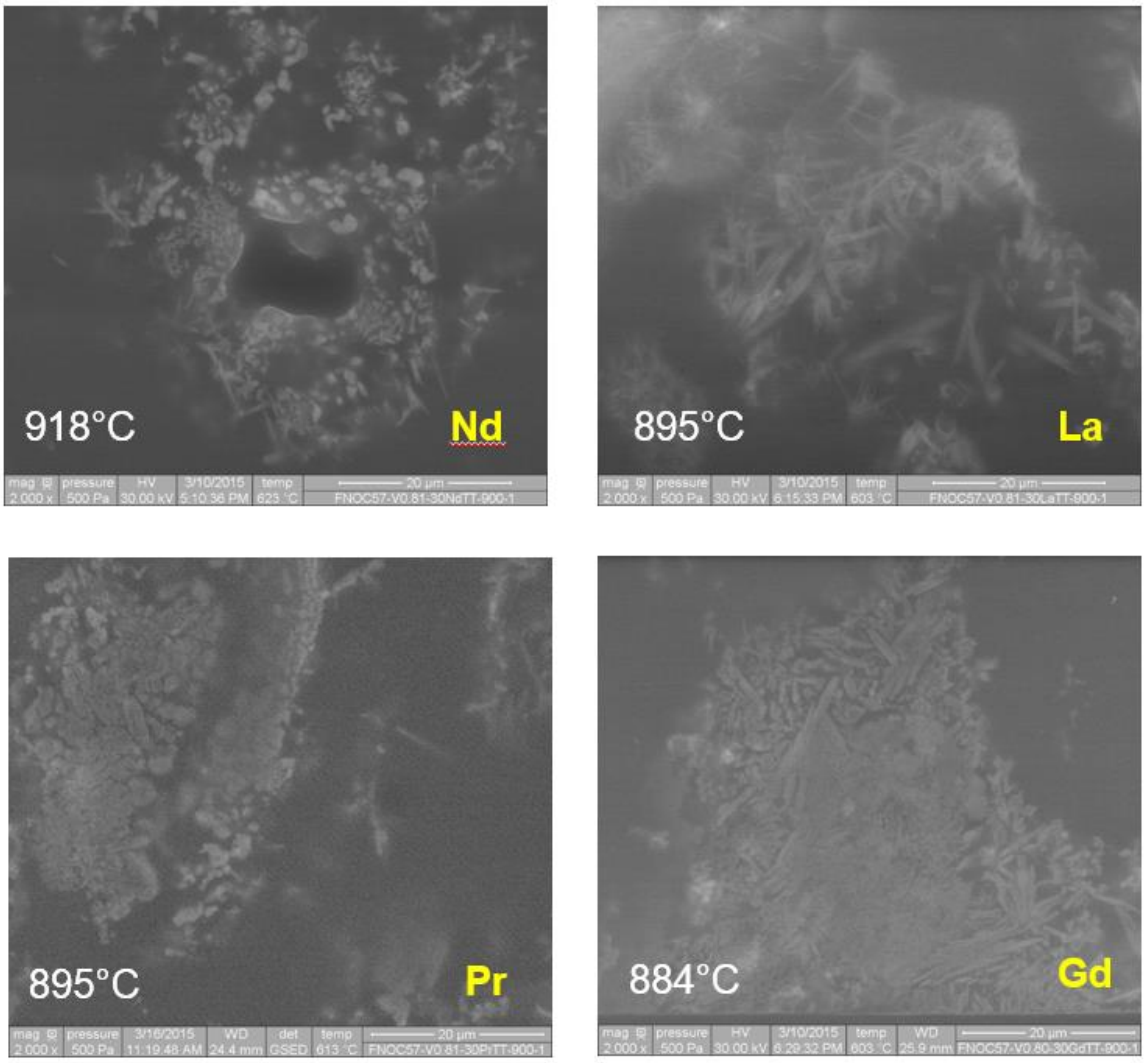


Figure 142 : Clichés acquis après 5minutes à 900 °C hors du MEB-Environnemental sur des mélanges FNOC57+C-30TRTT (TR= Nd, La, Pr et Gd) mettant en évidence la cristallisation de $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$.

1. Caurant, D., et al., *Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of* SiO_2-Na_2O-CaO-B_2O_3 *glasses.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(3): p. 774-783.
2. Nicoleau, E., et al., *Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2015. **427**: p. 120-133.
3. Bordier, S., *Modélisation thermodynamique des phases insolubles dans les verres nucléaires. Application à la vitrification du molybdène et des produits de fission platinoïdes.* Thèse de doctorat de l'Université Aix-Marseille, 2015.

Annexes

Annexe 1 :
Analyses chimiques des compositions

❖ Calcinats

Tableau 52 : Résultats des analyses chimiques par ICP d'une partie des calcinats (% mass.)

Nom	Na_2O	Al_2O_3	MoO_3	Nd_2O_3
C-0Mo-0Nd	20,99	79,01	0	0
C-20Mo	14,57	66,70	18,63	0
C-10Nd	18,33	72,96	0	8,71
C-20Mo-10Nd	12,63	59,35	18,26	9,75

❖ Frittes de verre

Tableau 53 : Résultat de l'analyse chimique par ICP de la composition de la fritte F2 (%mol) et densités des frittes de verre (non mesuré).*

Nom	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	Li_2O	ZnO	ZrO_2	Densité
F2	64,44	16,75	17,67	1,15	0	0	0	0	2,486
FNOC57	*	*	*	*	*	*	*	*	2,489

Annexe 2 :

Récapitulatif des résultats expérimentaux et bilans massiques sur les calcinats

Annexe 2A.	**Calcinat C-0Mo-0Nd avant traitement thermique**								
Résultats d'expériences et calculs par bilans massiques	**Phase contenant du sodium**	**Phase contenant de l'aluminium**	**Phase amorphe contenant Al, Na, (N)**				**Phase contenant des nitrates**	**Phase contenant de l'eau**	**Total Volatiles (nitrates + eau)**
Composition calcinat (nominale)	$\%Na_2O = 20,00$	$\%Al_2O_3 = 80,00$							
Composition calcinat (ICP)	$\%Na_2O = 20,99$	$\%Al_2O_3 = 79,01$							
Taux de nitrates (chromatographie ionique)							$\%NO_3 = 11,05$ $\%NO_{2,5} = 9,62$		
Perte de masse totale du calcinat entre 480 °C et 700 °C (ATG)							$\%NO_{2,5} = 9,83$		
Perte de masse totale du calcinat à 1000 °C (ATG)								$\%H_2O = 28,17$	$\%H_2O+NO_{2,5} = 38$
Quantification Rietveld des phases cristallines (DRX)	$\%NaNO_3 = 10,40$ $\%Na_2O = 3,79$	$\%Al(OH)_3 = 30,31$ $\%Al_2O_3 = 19,82$	%Phase amorphe = 59,59				$\%NO_{2,5} = 6,61$	$\%H_2O = 10,49$	$\%H_2O+NO_{2,5} = 17,10$
Calculs par bilan massique de la composition de la phase amorphe			$\%Na_2O$ 15,55	$\%Al_2O_3$ 49,20	$\%NO_{2,5}$ 5,09	$\%H_2O$ 30,16	$\%NO_{2,5} = 3,02$	$\%H_2O = 17,88$	$\%H_2O+NO_{2,5} = 20,90$
			nNa 0,50	nAl 0,96	nN 0,09	nH 3,35			
Quantité et nature des composés dans la phase amorphe			%NaOH 16,37	$\%Al(OH)_3$ 75,58	$\%NaNO_3$ 8,05				

Annexe 2B.	**Calcinat C-10Mo avant traitement thermique**												
Résultats d'expériences et calculs par bilans massiques	**Phases contenant de l'aluminium**	**Phases contenant du sodium**	**Phases contenant du molybdène**	**Phases contenant du phosphore**	**Phase amorphe contenant Al, Na, Mo, P, (N)**						**Phase contenant des nitrates**	**Phase contenant de l'eau et/ou oxyde de phosphore**	**Total Volatiles (nitrates + eau+ oxyde de phosphore)**
Composition calcinat (nominale)	$\%Al_2O_3$ = 70,00	$\%Na_2O$ = 20,00	$\%MoO_3$ = 10,00										
Composition calcinat extrapolée de C-20Mo	$\%Al_2O_3$= [68,87-69,74]	$\%Na_2O$= [19,68-19,92]	$\%MoO_3$= [9,84-9,96]	$\%P_2O_5$= [1,62-0,38]									
Taux de nitrates (chromatographie ionique)											Non mesuré		
Perte de masse du calcinat entre 300°C et 420°C(ATG)												% $H_2O+P_2O_5$= 3,98	
Perte de masse du calcinat entre 420°C et 700°C (ATG)											$\%NO_{2,5}$ = 18,15		
Perte de masse totale du calcinat à 1000°C (ATG)												$\%H_2O$ = 12,22	$\%H_2O+NO_{2,5}+$ P_2O_5 = 34,35
Quantification Rietveld des phases cristallines (DRX)		$\%NaNO_3$ = 21,49 $\%Na_2O$ = 7,84			% Phase amorphe = 78,51						$\%NO_{2,5}$ = 13,65		% $NO_{2,5}$ = 13,65
Calculs par bilan massique de la composition de la phase amorphe					$\%Al_2O_3$ 58,44	$\%Na_2O$ 6,63	$\%MoO_3$ 8,35	$\%P_2O_5$ 0,85	$\%NO_{2,5}$ 5,77	$\%H_2O$ 19,96	$\%NO_{2,5}$ = 4,50	$\%H_2O$ = 15,54 $\%P_2O_5$ = 0,66	$\%H_2O+NO_{2,5}+$ P_2O_5 = 20,70
					nAl 1,15	nNa 0,21	nMo 0,06	nP 0,01	nN 0,11	nH 2,22			

Annexe 2C.	**Calcinat C-20Mo avant traitement thermique**													
Résultats d'expériences et calculs par bilans massiques	**Phases contenant de l'aluminium**	**Phases contenant du sodium**	**Phases contenant du molybdène**	**Phases contenant du phosphore**	**Phase amorphe contenant Al, Na, Mo, P, (N)**						**Phase contenant des nitrates**	**Phase contenant de l'eau**	**Total Volatiles (nitrates + eau)**
Composition calcinat (nominale)	$\%Al_2O_3$ = 64,00	$\%Na_2O$ = 16,00	$\%MoO_3$ = 20,00										
Composition calcinat (ICP)	$\%Al_2O_3$ = 66,19	$\%Na_2O$ = 14,56	$\%MoO_3$ = 18,49	$\%P_2O_5$ = 0,76									
Taux de nitrates (chromatographie ionique)											$\%NO_3$ = 5,90 $\%NO_{2,5}$ = 5,13		
Perte de masse du calcinat entre 480°C et 700°C (ATG)											$\%NO_{2,5}$ = 5,48		
Perte de masse totale du calcinat à 1000°C (ATG)												$\%H_2O$ = 11,04	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 16,52
Quantification Rietveld des phases cristallines (DRX)		$\%NaNO_3$ = 8,98			% Phase amorphe = 31,92								
	$\%NaA_6O_{9,5}$ = 35,26												
		$\%Na_2MoO_4$ = 2,63 $\%Na_2MoO_4, 2H_2O$ = 21,21											
	$\%Al_2O_3$ = 32,02	$\%Na_2O$ = 12,74	$\%MoO_3$ = 14,46		% Phase amorphe = 31,92						$\%NO_{2,5}$ = 5,71	$\%H_2O$ = 3,16	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 8,87
Calculs par bilan massique de la composition de la phase amorphe					$\%Al_2O_3$ 72,81	$\%Na_2O$ -1,86	$\%MoO_3$ 3,07	$\%P_2O_5$ 1,99	$\%NO_{2,5}$ -1,79	$\%H_2O$ 25,77	$\%NO_{2,5}$ =-0,57	$\%H_2O$ = 8,23	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 7,66
					nAl 1,43	nNa -0,06	nMo 0,02	nP 0,03	nN -0,03	nH 2,86			

Annexe 2D.	**Calcinat C-10Nd avant traitement thermique**										
Résultats d'expériences et calculs par bilans massiques	**Phase contenant de l'aluminium**	**Phase contenant du sodium**	**Phase contenant du néodyme**	**Phase amorphe contenant Al, Na, Nd, (N)**					**Phase contenant des nitrates**	**Phase contenant de l'eau**	**Total Volatiles (nitrates + eau + oxyde de phosphore)**
Composition calcinat (nominale)	$\%Al_2O_3$ = 70,00	$\%Na_2O$ = 20,00	$\%Nd_2O_3$=10,00								
Composition calcinat (ICP)	$\%Al_2O_3$ = 72,96	$\%Na_2O$ = 18,33	$\%Nd_2O_3$ = 8,71								
Taux de nitrates (chromatographie ionique)									$\%NO_3$ = 26,69 $\%NO_{2,5}$ = 23,24		
Perte de masse du calcinat entre 300 °C et 410 °C (ATG)									$\%NO_{2,5}$ = 4,28		
Perte de masse du calcinat entre 410 °C et 530 °C (ATG)									$\%NO_{2,5}$ = 5,37		
Perte de masse totale du calcinat entre 530 °C et 800 °C (ATG)									$\%NO_{2,5}$ = 15,28		
Perte de masse totale du calcinat à 1000 °C (ATG)										$\%H_2O$ =13,09	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 38,02
Quantification Rietveld des phases cristallines (DRX)		$\%NaNO_3$ = 26,66 $\%Na_2O$ = 9,72		%Phase amorphe = 73,34					$\%NO_{2,5}$ = 16,94		% $NO_{2,5}$ = 16,94
Calculs par bilan massique de la composition de la phase amorphe				$\%Al_2O_3$ 61,65	$\%Na_2O$ 2,24	$\%Nd_2O_3$ 7,36	$\%NO_{2,5}$ 8,59	$\%H_2O$ 20,16	$\%NO_{2,5}$ = 6,30	$\%H_2O$ = 14,78	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 21,08
				nAl 1,21	nNa 0,07	nNd 0,04	nN 0,16	nH 2,24			

Annexe 2E.	**Calcinat C-30Nd avant traitement thermique**										
Résultats d'expériences et calculs par bilans massiques	**Phase contenant de l'aluminium**	**Phase contenant du sodium**	**Phase contenant du néodyme**	**Phase amorphe contenant Al, Na, Nd, (N)**					**Phase contenant des nitrates**	**Phase contenant de l'eau**	**Total Volatiles (nitrates + eau + oxyde de phosphore)**
Composition calcinat (nominale)	$\%Al_2O_3$ = 56,00	$\%Na_2O$ = 14,00	$\%Nd_2O_3$=30,00								
Composition calcinat (ICP)	Non mesuré										
Taux de nitrates (chromatographie ionique)									Non mesuré		
Perte de masse du calcinat entre 220 °C et 275 °C (ATG)									$\%NO_{2,5}$ = 2,93		
Perte de masse du calcinat entre 275 °C et 400 °C (ATG)									$\%NO_{2,5}$ = 8,42		
Perte de masse du calcinat entre 400 °C et 530 °C (ATG)									$\%NO_{2,5}$ = 7,38		
Perte de masse du calcinat entre 530 °C et 800 °C (ATG)									$\%NO_{2,5}$ = 12,33		
Perte de masse totale du calcinat à 1000 °C (ATG)										$\%H_2O$ = 8,26	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 39,32
Quantification Rietveld des phases cristallines (DRX)		$\%NaNO_3$ = 11,31		%Phase amorphe = 83,02							
		$\%Na_2(Nd(NO_3)_5,H_2O$ = 5,67									
		$\%Na_2O$ = 4,80	$\%Nd_2O_3$ = 1,84						$\%NO_{2,5}$ ($NaNO_3$) = 7,19 $\%NO_{2,5}$ ($Na_2(Nd(NO_3)_5$) = 2,95	$\%H_2O$ = 0,20	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 10,34
Calculs par bilan massique de la composition de la phase amorphe				$\%Al_2O_3$ 40,93	$\%Na_2O$ 4,45	$\%Nd_2O_3$ 19,71	$\%NO_{2,5}$ 25,20	$\%H_2O$ 9,71	$\%NO_{2,5}$ = 20,92	$\%H_2O$ = 8,06	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 28,98
				nAl 0,80	nNa 0,14	nNd 0,12	nN 0,47	nH 1,08			

Annexe 2F.	**Calcinat C-10Mo-10Nd avant traitement thermique**															
Résultats d'expériences et calculs par bilans massiques	**Phases contenant de l'aluminium**	**Phases contenant du sodium**	**Phases contenant du molybdène**	**Phases contenant du néodyme**	**Phases contenant du phosphore**	**Phase amorphe contenant Al, Na, Mo, Nd, P, (N)**							**Phase contenant des nitrates**	**Phase contenant de l'eau et/ou oxyde de phosphore**	**Total Volatiles (nitrates + eau + oxyde de phosphore)**
Composition calcinat (nominale)	$\%Al_2O_3$ = 60,00	$\%Na_2O$ = 20,00	$\%MoO_3$ = 10,00	$\%Nd_2O_3$ = 10,00											
Composition calcinat extrapolée de C-20Mo-10Nd	$\%Al_2O_3$ = [59,03-59,77]	$\%Na_2O$ = [19,68-19,92]	$\%MoO_3$ = [9,84-9,96]	$\%Nd_2O_3$ = [9,84-9,96]	$\%P_2O_5$ = [1,62-0,38]										
Taux de nitrates (chromatographie ionique)													Non mesuré		
Perte de masse du calcinat entre 300°C et 430°C (ATG)														$\%H_2O$ et P_2O_5 = 4,85	
Perte de masse du calcinat entre 430°C et 785°C (ATG)													$\%NO_{2,5}$ = 17,12		
Perte de masse totale du calcinat à 1000°C (ATG)														$\%H_2O$ = 22,83	$\%H_2O+NO_{2,5}+P_2O_5$ = 39,95
Quantification Rietveld des phases cristallines (DRX)		$\%NaNO_3$ = 19,02 $\%Na_2O$ = 6,93				% Phase amorphe = 80,98							$\%NO_{2,5}$ = 12,09		$\%NO_{2,5}$ = 12,09
Calculs par bilan massique de la composition de la phase amorphe						$\%Al_2O_3$ 44,38	$\%Na_2O$ 6,16	$\%MoO_3$ 7,40	$\%Nd_2O_3$ 7,40	$\%P_2O_5$ 0,75	$\%NO_{2,5}$ 6,26	$\%H_2O$ 27,65	$\%NO_{2,5}$ = 5,03	$\%H_2O$ = 22,23 $\%P_2O_5$ = 0,60	$\%H_2O+NO_{2,5}+P_2O_5$ = 27,86
						nAl 0,87	nNa 0,20	nMo 0,05	nNd 0,04	nP 0,01	nN 0,12	nH 3,07			

Annexe 2G.	**Calcinat C-20Mo-10Nd avant traitement thermique**															
Résultats d'expériences et calculs par bilans massiques	**Phases contenant de l'aluminium**	**Phases contenant du sodium**	**Phases contenant du molybdène**	**Phases contenant du néodyme**	**Phases contenant du phosphore**	**Phase amorphe contenant Al, Na, Mo, Nd, P, (N)**							**Phase contenant des nitrates**	**Phase contenant de l'eau**	**Total Volatiles (nitrates + eau)**
Composition calcinat (nominale)	$\%Al_2O_3$= 56,00	$\%Na_2O$ = 14,00	$\%MoO_3$ = 20,00	$\%Nd_2O_3$ = 10,00												
Composition calcinat (ICP)	$\%Al_2O_3$= 58,90	$\%Na_2O$ = 12,53	$\%MoO_3$ = 18,12	$\%Nd_2O_3$ = 9,68	$\%P_2O_5$ = 0,77											
Taux de nitrates (chromatographie ionique)													$\%NO_3$ = 17,50 $\%NO_{2,5}$ = 15,20		
Perte de masse entre 220°C et 300°C (ATG)														$\%H_2O$ = 4,00	
Perte de masse entre 300°C et 400°C (ATG)														$\%H_2O$ + $\%P_2O_5$ = 5,60	
Perte de masse entre 400°C et 800°C (ATG)													$\%NO_{2,5}$ = 14,77		
Perte de masse totale du calcinat à 1000°C (ATG)														$\%H_2O$ = 9,36	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 33,73
Quantification Rietveld des phases cristallines (DRX)		$\%NaNO_3$ = 25,24				% Phase amorphe = 68,34									
		% $Na_{1,54}H_{1,34}Mo_{5,52}O_{18}$ = 1,84													
		% $NaNdMo_2O_8$ = 4,58													
		$\%Na_2O$ = 9,60	$\%MoO_3$=4,42	$\%Nd_2O_3$=1,58		% Phase amorphe = 68,34							$\%NO_{2,5}$ = 16,04	$\%H_2O$ = 0,03	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 16,07
Calculs par bilan massique de la composition de la phase amorphe						$\%Al_2O_3$ 57,11	$\%Na_2O$ -1,89	$\%MoO_3$ 11,11	$\%Nd_2O_3$ 7,07	$\%P_2O_5$ 0,74	$\%NO_{2,5}$ -1,20	$\%H_2O$ 27,06	$\%NO_{2,5}$ = -0,82	$\%H_2O$ = 18,49	$\%H_2O+NO_{2,5}$ = 17,67
						nAl l,12	nNa -0,06	nMo 0,08	nNd 0,04	nP 0,01	nN -0,02	nH 3,00			

Annexe 3 :

Quantifications Rietveld des diffractogrammes de DRX in-situ des calcinats traités thermiquement à 1000 °C

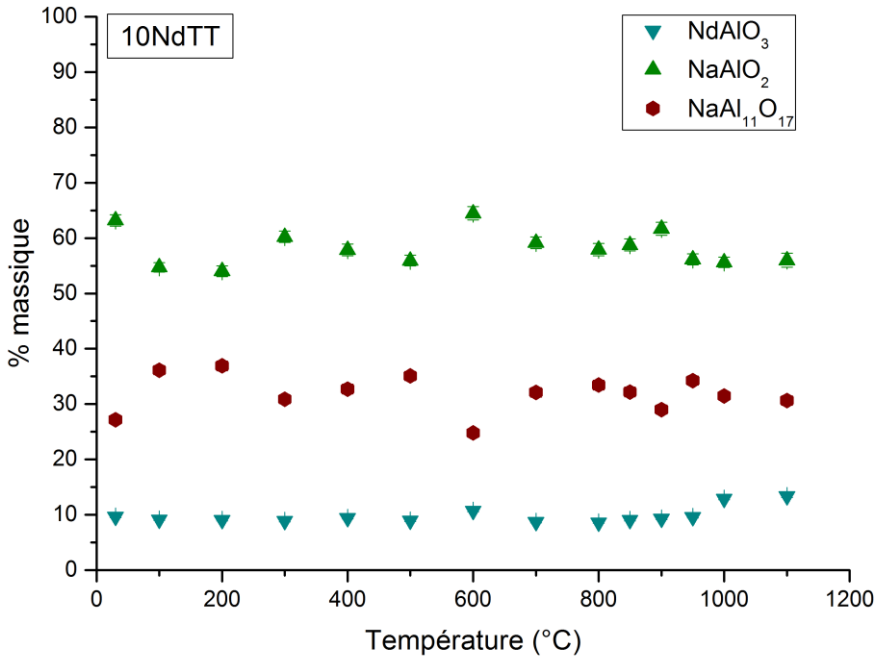


Figure 143 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-10Nd après un traitement thermique à 1000 °C pendant 1h (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe).

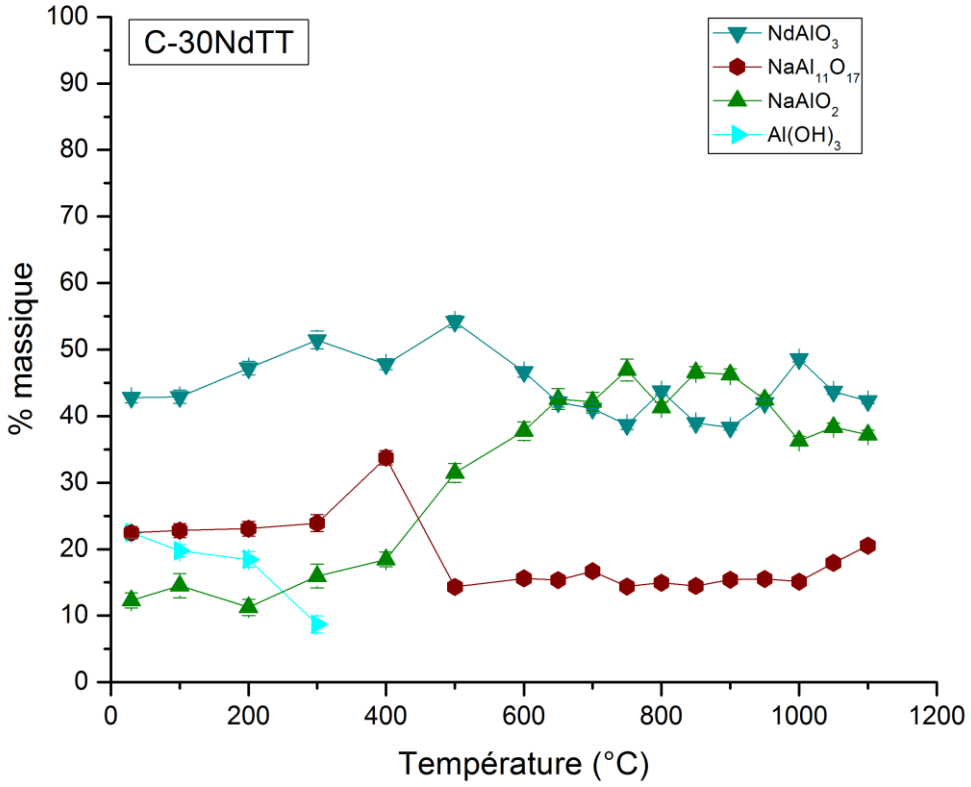


Figure 144 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-30Nd après un traitement thermique à 1000 °C pendant 1h (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe).

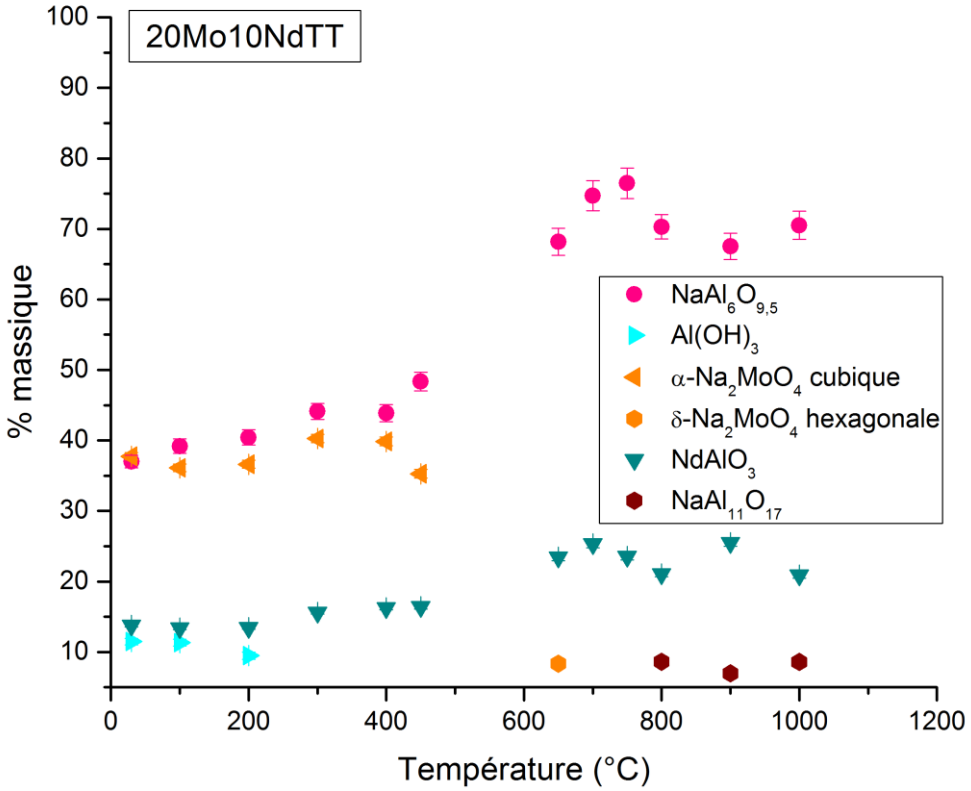


Figure 145 : Evolution des fractions cristallines déterminées par affinement Rietveld en fonction de la température du calcinat C-20Mo-10Nd après un traitement thermique à 1000 °C pendant 1h (normalisées sans tenir compte de la fraction amorphe).

Annexe 4 :

Résultats des mesures de viscosité des frittes de verre

Les valeurs de viscosité données sont les moyennes des viscosités calculées d'après les lectures réalisées aux différentes vitesses de rotation possibles.

Fritte de verre F2	
Température	Viscosité
°C	dPa.s
1247,7	47,03
1201,7	68,53
1152,6	105,96
1102,6	181,73
1052,5	343,72
1002,3	726,78
952,1	1867,18
902,9	5619,63
853,6	22377,31
801,3	132600,25
750,9	1212636,43
1300,6	32,55
1352,5	25,10

Fritte de verre FNOC57	
Température	Viscosité
°C	dPa.s
1301,4	41,8
1199,5	89,9
1101,6	222,5
1002,2	710,0
901,4	3645,0
950,4	1505,0
1049,1	388,5
1149,5	138,5
1249,5	61,6
1350,0	32,2

Annexe 5 :

Photographies des verres synthétisés par réaction entre calcinat enrichi en MoO_3 et fritte de verre

Tableau 54 : Photographies des verres synthétisés par réaction entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre F2 pour un rapport F/V=0,97 en fonction du temps et de la température.

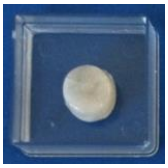
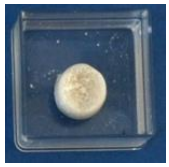
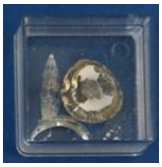
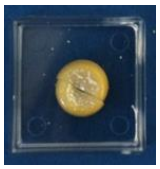
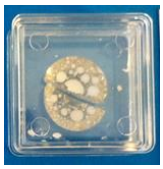
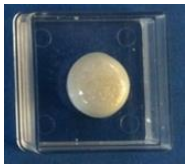
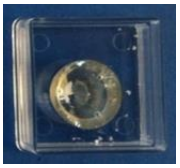
	700 °C	**800 °C**	**900 °C**	**1000 °C**
5 min				
30 min				
120 min				
480 min				

Tableau 55 : Photographies des verres synthétisés par réaction entre le calcinat C-20MoTT et la fritte de verre F2 pour un rapport F/V=0,89 en fonction du temps et de la température.

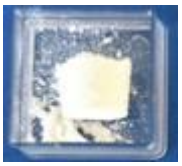
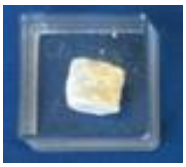
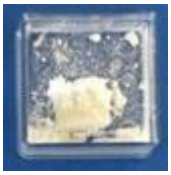
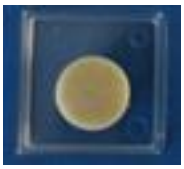
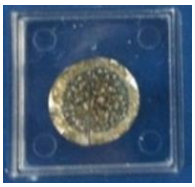
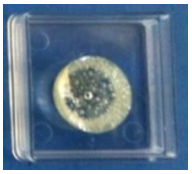
	700 °C	**800 °C**	**900 °C**	**1000 °C**
5 min				
30 min				
120 min				
480 min				

Tableau 56 : Photographies des verres synthétisés par réaction entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre FNOC57 pour un rapport F/V=0,97 à 800 °C et 1000 °C après 480 minutes de test.

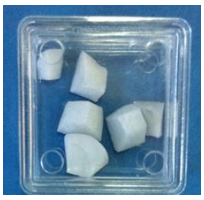
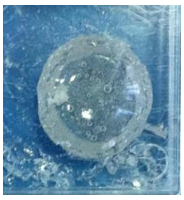
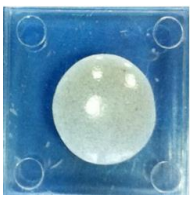
	800 °C	**1000 °C**
480 min		

Tableau 57 : Photographies des verres synthétisés par réaction entre C-20MoTT et la fritte de verre FNOC57 pour un rapport F/V=0,89 à 800 °C et 1000 °C après 480 minutes de test.

	800 °C	**1000 °C**
480 min		

Annexe 6 :

Spectres RMN ^{27}Al, ^{23}Na et ^{11}B des mélanges Na_2MoO_4 + F2

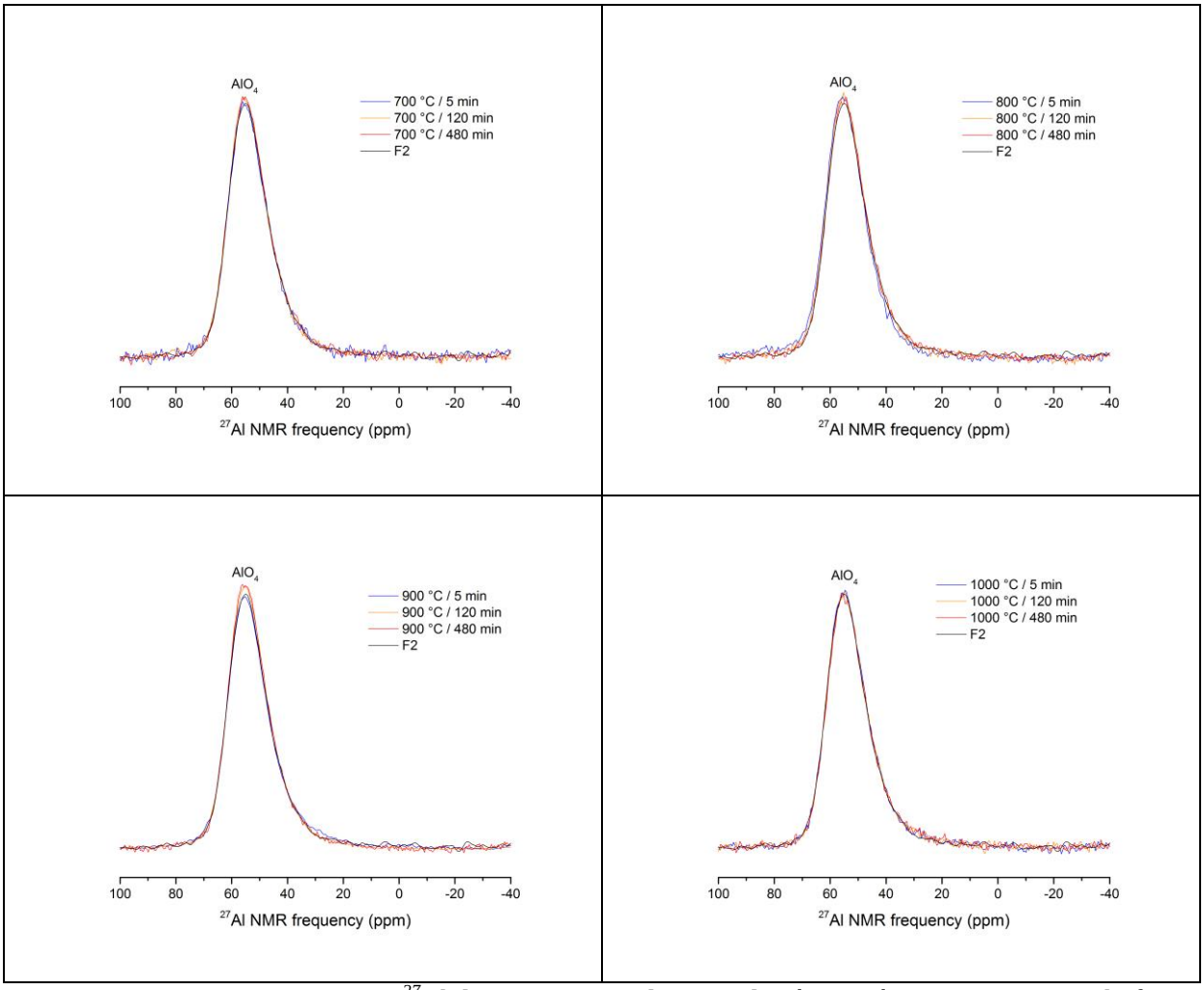


Figure 146 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des verres issus des tests de réactivité entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un rapport F/V=0,97.

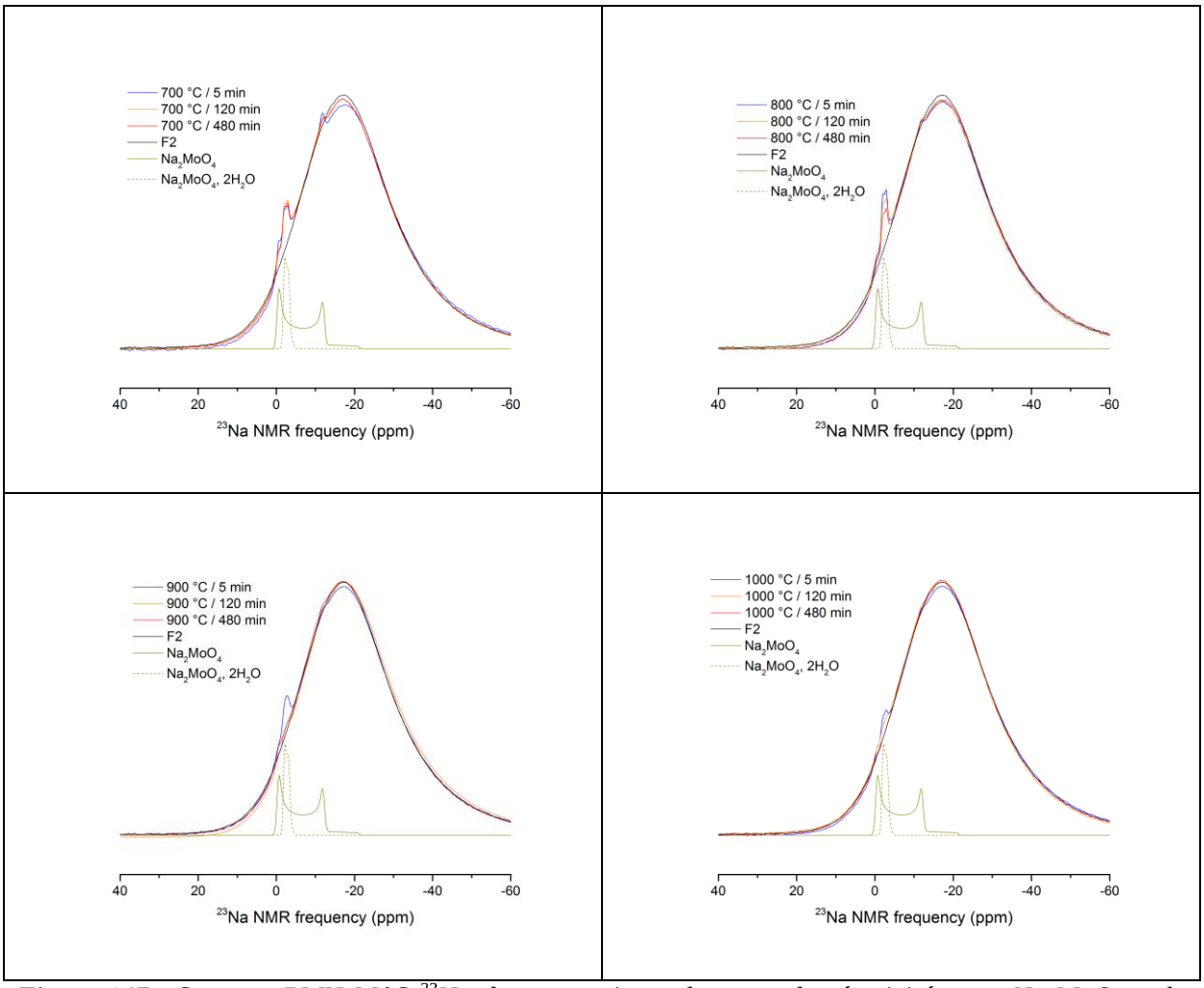


Figure 147 : Spectres RMN MAS ^{23}Na des verres issus des tests de réactivité entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un rapport F/V=0,97.

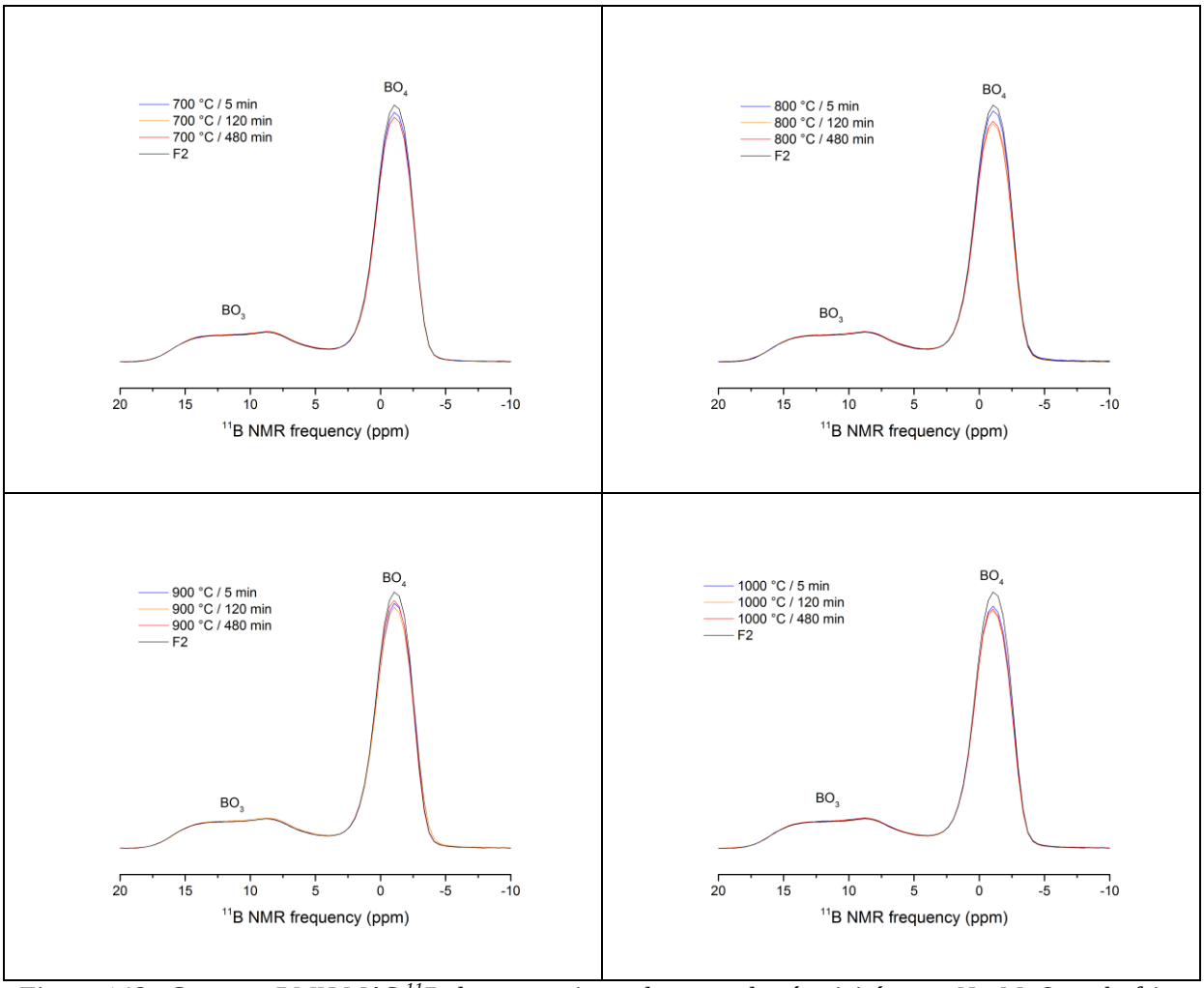


Figure 148 : Spectres RMN MAS ^{11}B des verres issus des tests de réactivité entre Na_2MoO_4 et la fritte de verre F2 pour différents temps et températures avec un rapport F/V=0,97.

Annexe 7 :

Température de transition vitreuse du verre final après un traitement thermique à 1000 °C pendant 8 heures

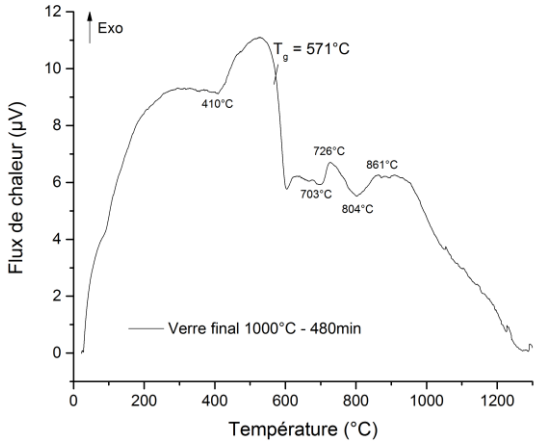


Figure 149 : Analyse thermique différentielle du verre final homogène issu du test de réactivité entre le composé pur Na_2MoO_4 et la fritte F2 maintenu à 1000 °C pendant 480 minutes avec un rapport F/V=0,97.

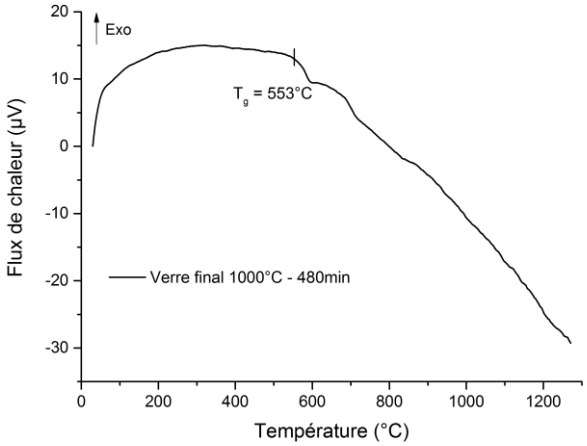


Figure 150 : Analyse thermique différentielle du verre final homogène issu du test de réactivité entre le calcinat C-20MoTT et la fritte F2 maintenu à 1000 °C pendant 480 minutes avec un rapport F/V=0,89.

Annexe 8 :
Compositions des verres déterminées par microsonde

Tableau 58 : Compositions molaires des verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et la phase pure Na_2MoO_4 dans la gamme [700 °C-1000 °C] en fonction du temps pour un rapport masse fritte/masse verre (F/V) de 0,97.

		Na_2MoO_4 + F2 (% molaires)				
T°C	**temps (min)**	**B_2O_3**	**Na_2O**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**MoO_3**
700	5	17,40	17,69	1,20	63,68	0,02
700	30	17,17	18,14	1,16	63,52	0,01
700	120	17,01	18,32	1,17	63,47	0,03
700	480	16,94	17,95	1,20	63,87	0,04
800	5	16,87	17,95	1,21	63,95	0,02
800	15	17,87	18,72	1,16	62,23	0,02
800	30	17,77	18,57	1,15	62,48	0,03
800	60	17,84	18,55	1,14	62,43	0,05
800	120	17,43	18,68	1,16	62,63	0,10
800	240	17,62	18,98	1,18	62,08	0,15
800	480	16,19	18,20	1,22	64,14	0,24
900	5	17,21	17,87	1,20	63,52	0,19
900	15	18,35	18,82	1,14	61,43	0,26
900	30	17,84	18,65	1,13	61,99	0,38
900	60	17,47	18,46	1,17	62,52	0,38
900	120	17,55	18,24	1,12	62,49	0,60
900	240	17,95	19,14	1,16	61,36	0,38
900	480	16,28	18,61	1,19	63,52	0,41
1000	2	17,99	18,22	1,15	62,26	0,38
1000	5	16,97	18,09	1,20	63,40	0,33
1000	15	17,71	18,53	1,13	62,26	0,37
1000	30	18,39	19,04	1,13	60,98	0,45
1000	120	18,49	18,97	1,14	60,86	0,53
1000	240	18,37	18,77	1,15	61,14	0,57
1000	480	17,11	18,12	1,17	63,05	0,55

Tableau 59 : Compositions molaires des verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT dans la gamme [700 °C-1000 °C] en fonction du temps pour un rapport masse fritte/masse verre (F/V) de 0,89.

		C-20MoTT + F2 (% molaires)				
T°C	**temps (min)**	**B_2O_3**	**Na_2O**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**MoO_3**
700	5	17,41	16,95	1,22	64,40	0,02
700	30	16,37	17,01	1,25	65,34	0,02
700	120	16,99	17,45	1,18	64,35	0,02
700	480	15,96	16,97	1,28	65,80	0,00
800	5	17,32	16,97	1,22	64,47	0,02
800	15	17,69	18,47	1,53	62,28	0,03
800	30	16,31	17,18	1,62	64,85	0,04
800	60	17,23	18,59	2,25	61,88	0,05
800	120	14,31	18,00	4,57	62,97	0,15
800	240	15,98	18,25	4,41	61,19	0,18
800	480	16,58	17,26	3,69	62,24	0,24
900	5	16,80	16,95	2,60	63,59	0,06
900	15	16,62	18,74	4,14	60,25	0,26
900	30	15,16	17,58	5,16	61,74	0,37
900	60	16,71	18,92	4,93	59,05	0,39
900	120	16,45	17,58	4,81	60,74	0,42
900	240	16,65	18,40	5,14	59,37	0,45
900	480	15,98	17,65	5,77	60,15	0,45
1000	2	16,83	17,70	2,54	62,68	0,25
1000	5	16,34	17,27	5,03	60,99	0,38
1000	15	16,74	19,01	5,35	58,43	0,46
1000	30	15,89	17,55	5,24	60,83	0,49
1000	120	16,26	18,13	5,57	59,50	0,54
1000	240	16,91	18,68	4,99	58,88	0,54
1000	480	16,08	17,26	5,53	60,58	0,55

Annexe 9 :
Vérification de l'homogénéité des poudres pour mesures par RMN

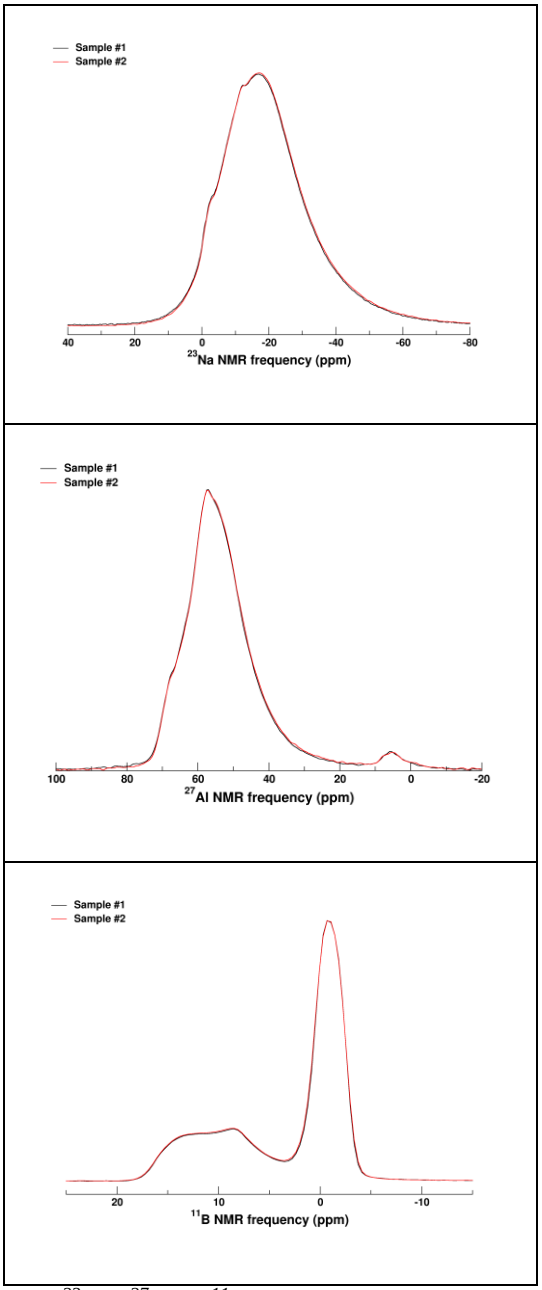


Figure 151 : Spectres RMN MAS ^{23}Na, ^{27}Al et ^{11}B montrant l'homogénéité de deux prélèvements. Dans cet exemple il s'agit du mélange C-20MoTT+F2 traité thermiquement à 800 °C pendant 120 minutes.

Annexe 10 :

Quantification de la dissolution du calcinat C-20MoTT dans la fritte F2 par RMN MAS ^{27}Al

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	XXX	somme
ambiante	0	22,00	66,00	12,00	-	-	100,00
700	2	-	-	-	-	-	-
700	5	20,14	70,76	5,95	0,77	2,37	100,00
700	15	24,46	73,17	0,26	0,82	1,29	100,00
700	30	25,99	69,17	1,03	0,78	3,04	100,00
700	60	27,19	67,17	0,20	0,78	4,70	100,02
700	120	25,82	64,98	1,93	0,76	6,56	100,04
700	240	27,21	68,81	0,00	0,77	3,21	100,00
700	480	25,69	66,31	3,11	0,73	4,15	100,00

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	XXX	somme
ambiante	0	22,00	66,00	12,00	-	-	100,00
800	2	29,03	65,06	0,48	0,75	4,67	100,00
800	5	32,80	58,05	2,22	0,65	6,28	100,00
800	15	44,21	46,29	0,00	0,53	8,97	100,00
800	30	59,51	28,96	0,00	0,33	11,20	100,00
800	60	74,91	14,49	0,00	0,17	10,44	100,00
800	120	82,86	7,46	0,89	0,08	8,70	100,00
800	240	88,43	5,37	0,00	0,04	6,16	100,00
800	480	78,59	11,97	0,87	0,13	8,44	100,00

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	XXX	somme
ambiante	0	22,00	66,00	12,00	-	-	100,00
900	2	53,98	42,15	0,18	0,49	3,19	100,00
900	5	84,53	10,45	1,28	0,11	3,63	100,00
900	15	92,99	4,42	0,11	0,04	2,45	100,00
900	30	92,58	5,16	0,02	0,02	2,21	100,00
900	60	93,63	4,23	0,00	0,02	2,12	100,00
900	120	94,22	4,09	0,47	0,01	1,22	100,00
900	240	93,34	4,01	0,00	0,01	2,64	100,00
900	480	93,37	4,80	0,41	0,01	1,42	100,00

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	XXX	somme
ambiante	0	22,00	66,00	12,00	-	-	100,00
1000	2	86,30	10,63	0,15	0,12	2,80	100,00
1000	5	94,21	4,36	0,31	0,02	1,10	100,00
1000	15	93,18	4,54	0,10	0,02	2,17	100,00
1000	30	92,02	5,53	0,00	0,01	2,44	100,00
1000	60	93,37	4,37	0,02	0,02	2,23	100,00
1000	120	92,26	3,46	1,39	0,00	2,90	100,00
1000	240	-	-	-	-	-	-
1000	480	93,07	4,79	0,65	0,01	1,48	100,00

Annexe 11 :

Quantification de la dissolution du calcinat C-20MoTT dans la fritte F2 par RMN MAS ^{23}Na

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	Na_2MoO_4	$Na_2MoO_4, 2H_2O$	somme
700	2	98,56	0,96	0,09	0,39	0,00	0,00	100,00
700	5	90,88	4,73	0,43	0,13	3,00	0,82	100,00
700	15	93,73	3,20	0,00	0,00	1,62	1,45	100,00
700	30	93,08	4,45	0,00	0,00	1,29	1,17	100,00
700	60	93,16	4,30	0,00	0,00	1,28	1,26	100,00
700	120	-	-	-	-	-	-	-
700	240	92,71	4,52	0,00	0,00	1,38	1,38	100,00
700	480	91,69	4,17	0,59	0,27	2,45	0,83	100,00

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	Na_2MoO_4	$Na_2MoO_4, 2H_2O$	somme
800	2	93,84	3,59	0,00	-	1,61	0,96	100,00
800	5	92,96	3,74	0,27	0,09	2,32	0,61	100,00
800	15	93,11	3,38	0,00	0,00	2,34	1,17	100,00
800	30	94,65	2,43	0,00	0,00	2,28	0,64	100,00
800	60	95,77	1,61	0,00	0,00	2,39	0,24	100,00
800	120	96,28	1,52	0,00	0,00	1,92	0,28	100,00
800	240	97,56	0,90	0,00	0,00	1,38	0,16	100,00
800	480	98,90	0,99	0,00	0,00	0,00	0,12	100,00

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	Na_2MoO_4	$Na_2MoO_4, 2H_2O$	somme
900	2	95,37	2,82	0,00	0,00	1,47	0,35	100,00
900	5	97,48	1,88	0,01	0,04	0,20	0,40	100,00
900	15	98,37	1,28	0,00	0,00	0,00	0,35	100,00
900	30	97,96	1,24	0,09	0,28	0,00	0,42	100,00
900	60	98,33	1,34	0,00	0,06	0,00	0,27	100,00
900	120	98,24	1,21	0,05	0,31	0,00	0,19	100,00
900	240	98,65	1,04	0,00	0,09	0,00	0,22	100,00
900	480	98,43	0,88	0,18	0,28	0,00	0,24	100,00

Température (°C)	Temps (min)	Verre	$NaAl_6O_{9,5}$	$NaAlO_2$	$sNaAl_6O_{9,5}$	Na_2MoO_4	$Na_2MoO_4, 2H_2O$	somme
1000	2	97,58	1,00	0,00	0,00	1,20	0,23	100,00
1000	5	98,73	1,01	0,00	0,00	0,00	0,26	100,00
1000	15	98,39	1,01	0,09	0,36	0,00	0,16	100,00
1000	30	99,16	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
1000	60	99,23	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
1000	120	95,72	1,95	0,00	0,00	1,11	1,22	100,00
1000	240	97,57	2,01	0,00	0,00	0,00	0,42	100,00
1000	480	98,80	0,92	0,00	0,28	0,00	0,00	100,00

Annexe 12 :

Evolution de la quantité de Na introduite dans les verres issus des tests de réactivité entre C-20MoTT et F2

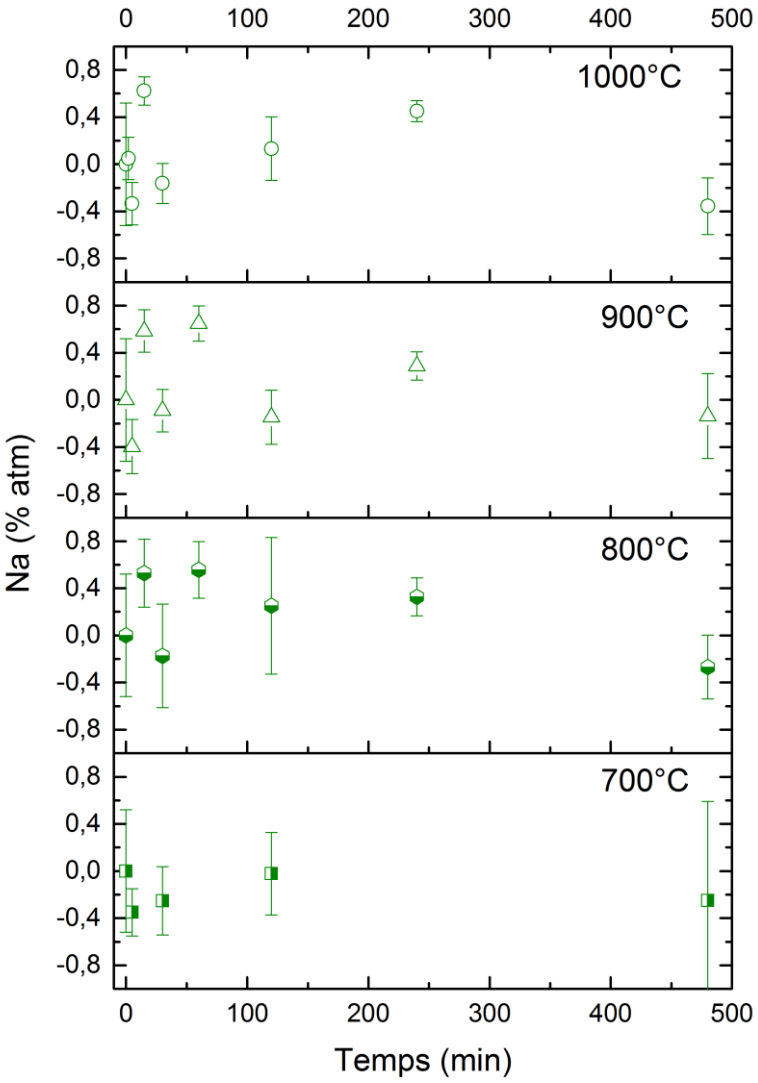


Figure 152 : Analyses microsonde permettant de déterminer l'évolution du % atomique de Na incorporé dans les verres issus des tests de réactivité entre la fritte de verre F2 et le calcinat C-20MoTT en fonction du temps et de la température pour un rapport masse fritte/masse verre F/V=0,89. La valeur initiale en Na contenue dans la fritte de verre a été soustraite.

Annexe 13 :

Publication soumise le 04 janvier 2017 au « Journal of Non-Crystalline Solids »

Kinetic and thermodynamic factors controlling the dissolution of molybdenum oxide-bearing calcines in a borosilicate melt.

E. Boué[1], S. Schuller[1], M.J. Toplis[2], T. Charpentier[3], A. Mesbah[4], H. Pablo[1], M. Monnereau[2] , M. Moskura[3]

[1] CEA, DEN/DTCD/SECM/LDMC Marcoule, BP 17171, F-30207, Bagnols-sur-Cèze cedex, France.

[2] Institut de Recherche d'Astrophysique et Planétologie, Université de Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université Paul Sabatier (UPS), Toulouse, France.

[3] NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette cedex, France.

[4] ICSM, UMR 5257 CEA/CNRS/ENSCM/ Université de Montpellier, Site de Marcoule, BP 17171, F-30207, Bagnols-sur-Cèze Cedex

Abstract

As part of an ongoing program to constrain the factors affecting phase stability in nuclear waste containment glasses, the thermodynamic and kinetic factors influencing molybdenum oxide solubility in a borosilicate melt have been studied. A simplified system has been chosen to study how Mo oxide is transferred from solid effluent residues (calcines) to glass. The model calcines used are pure Na_2MoO_4 and a more complex mixture of Na_2MoO_4 and Al-bearing phases. These solid residues are mixed with a Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 glass frit and heat treated isothermally at temperatures in the range 700 to 1000°C for times ranging from 2 minutes to 8 hours. The mineralogy of the mixtures has been followed as a function of temperature and time using XRD and ^{27}Al and ^{23}Na MAS NMR spectroscopy, while the structure and composition of the amorphous phase have been studied by ^{11}B MAS NMR and electron microprobe. The experimental and spectroscopic results obtained illustrate that while the dissolution of Al-rich calcines can modify the structure of the borosilicate network (through scavenging of Na from both four-fold coordinated B and network modifying roles in order to stabilize Al in tetrahedral coordination) this does not affect either the MoO_3 content of the liquid at saturation, or the characteristic time-scale required to reach saturation. In detail, the variation of the Mo content of the liquid at saturation can be described by an Arrhenian temperature dependence with an activation energy of 30±5 kJ/mol. Concerning the time-scale required to reach saturation, a numerical model is used to demonstrate that the theoretical variation of average liquid composition can be described by a simple exponential function of time. This time-scale derived from experimental data also shows Arrhenian temperature dependence, for both Mo and Al. In this case, the activation energy is 225±25kJ/mol, a value identical within uncertainty to that associated with viscous flow in the relevant temperature range. Using the experimental results, a numerical model for dissolution along variable temperature-time paths has been developed. These models indicate that for systems that are capable of complete dissolution (*i.e.* the bulk MoO_3 content is below saturation), grain-size is the most important parameter controlling the efficiency of the dissolution process.

Keywords: dissolution; molybdenum; nuclear waste; kinetics; solubility

Introduction

Borosilicate glasses are one of the most widely used matrices for conditioning moderately and highly radioactive waste [1-4] and these materials have proven themselves to be satisfactory materials for this purpose. However, several groups of chemical elements such as the platinum group elements, certain transition elements and Mo are known to form a variety of crystalline, metallic or liquid phases that can lead to heterogeneity in the glass batch, potentially modifying the long-term stability of the matrix [5-7].

In the case of high-level uranium oxide waste, the formation and dissolution of secondary phases are intimately related to the vitrification process that involves reaction of an aluminoborosilicate glass precursor (frit) with the solid residue of reprocessed spent Uranium OXide (UOX) fuel (calcine). Optimizing the synthesis conditions of the final containment glass thus requires an understanding of the crystalline and/or amorphous phases in the calcine and how those phases dissolve in the borosilicate glass precursor, in particular in the 'reactive zone', the region of the furnace where interactions between the calcine and frit are initiated above the preexisting glass melt [8]. In this respect, efforts to numerically model the thermal, physical and chemical evolution of the reactive zone are of prime importance, but such models ultimately require information concerning the thermodynamic and kinetic controls on phase stability.

As part of an ongoing program to constrain the factors affecting phase stability in waste containment glasses, this work focuses on the thermodynamic and kinetic factors influencing molybdenum oxide solubility. Molybdenum occurs in significant quantity in the nitric-acid based solution produced during reprocessing of spent UOX and it is well known for forming a troublesome "yellow phase" in the final glass [9-12]. This yellow phase is dominated by crystals of $M^{n+}_{2/n}MoO_4$ in quenched materials (where M^{n+} are alkali or alkaline earth cations such as Na^+, Cs^+ or Ca^{2+}) that may have been in the form of an immiscible liquid at high temperature [9, 13]. In addition to the direct effect of dissolution of Mo-bearing phases in the glass frit, it is of note that the calcine also contains a wide range of other chemical elements, such as Al. For this reason, dissolution of one or more Mo-bearing phases is accompanied by the dissolution of a variety of potential aluminate crystals including nepheline ($NaAlSiO_4$), $NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9.5}$, $NaAl_{11}O_{17}$ and maybe even amorphous Al_2O_3 [14-15]. Dissolution of these other phases will lead to changes in melt chemistry that may in turn affect the dissolution of Mo oxide.

In light of the compositional complexity of industrially produced calcines and glasses, a simplified system has been chosen here to study how Mo is transferred from Al-bearing calcine to glass. An original approach is used to quantify the kinetics of dissolution on the one hand and the associated structural evolution of the glass network on the other hand. The mineralogy of the mixtures has been followed as a function of temperature and time using XRD and ^{27}Al and ^{23}Na MAS NMR spectroscopy, while the structure and composition of the amorphous phase have been studied by ^{11}B MAS NMR and electron microprobe, as detailed below.

Experimental Methods

Studied compositions, their synthesis and heat treatment

The effluent produced by reprocessing of spent UOX is a complex mixture of over 30 chemical elements, dominated by the component $NaNO_3$. As discussed above, aluminum is also a key element in the initial solution such that these two elements (Na and Al) are essential constituents of any model calcine. A previous study of simplified calcines prepared with variable proportions of $NaNO_3$ and $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ that were heat treated at 500°C shows that in the Al-rich portion of this system (that most relevant to industrial calcines), the initial solution

converts to a dry powder containing crystalline $NaAlO_2$ ±$NaAl_6O_{9.5}$ ±$NaAl_{11}O_{17}$ and amorphous Al_2O_3 [15]. In this work we will build upon that earlier study using an anhydrous calcine that is nominally 80wt%Al_2O_3:20wt%Na_2O to which 20 wt% MoO_3 has been added (called C20MoTT: Table 1). The starting materials for the synthesis of this calcine are appropriate proportions of $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, and $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (phosphomolybdic acid) that were first dried at ~500°C in a reduced-scale industrial calciner before heating for one hour in a platinum crucible at 1000°C. This heating should lead to complete loss of all H, N and P, leaving a residue consisting of Na_2O, Al_2O_3 and MoO_3 (Table 1). This material was sieved and the grain-size fraction 40-100 µm reserved for the experiments described below. To provide an indication of the effect of the aluminates we have also studied the dissolution of pure Na_2MoO_4. This was added as a powder of Na_2MoO_4 (Sigma Aldrich >98%) that had been dried overnight.

The frit composition is a sodium-bearing aluminoborosilicate glass chosen such that the final glass has SiO_2/B_2O_3 and Al_2O_3/SiO_2 ratios similar to those of the complex R7T7 composition used industrially [16-17]. This simplified frit was synthesized from reagent grade SiO_2, H_3BO_3, Na_2CO_3 and Al_2O_3 heated to 1300°C for 3h in air in a Pt/Rh crucible. After crushing, this frit endmember (called F2) was then mixed with C20MoTT in mass proportions of 89wt% frit:11wt% calcine or with Na_2MoO_4 in mass proportions 97wt% frit:3wt% Na_2MoO_4. These ratios were chosen such that the bulk composition has 1 mole% MoO_3, a value close to, but above, saturation at temperatures of ~1000°C.

Our experimental strategy has the ultimate aim of providing a quantitative model for the dissolution of sodium molybdate along any defined temperature-time path. For this reason we have chosen to perform series of isothermal experiments that can be used to quantify the time dependence of Na_2MoO_4 dissolution. In this way, the kinetic and thermodynamic controls on dissolution can be quantified as a function of temperature.

From a practical point of view, aliquots of the frit-calcine mixtures (~0.8 g) were placed in small Pt/Au crucibles and heat-treated at temperatures in the range 700 to 1000°C in air. This range of temperature was chosen based on the fact that the frit used here has a glass transition temperature (T_g) of ~580°C and that the onset of reaction between calcine and frit is known to occur ~100°C above T_g [18]. The crucibles were directly introduced into a hot muffle furnace, left for times from 2 minutes to 8h, then removed and left to cool in air, this cooling being sufficiently rapid to quench the liquid to glass and to maintain high-temperature microstructures.

Analytical Methods

Powder X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were performed using a Philips X'Pert Pro θ-θ diffractometer with a copper anticathode at a wavelength $\lambda_{K\alpha}$ of 0.15406 nm. The analyzed samples were first ground to fine powder to reduce the possibility of preferred crystal orientation. Diffractograms were then recorded between 10° and 80° in 0.017° steps with an acquisition time of 2 s per step. Crystalline phases were identified by comparison of the diffractograms with the crystallographic databases of the International Center for Diffraction Data (JCPDS file: Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Rietveld refinements were performed on these *ex-situ* measurements assuming a Cox-Hastings pseudo-Voigt function to fit each peak [19] within the Fullprof suite program [20]. When fitting, offset at zero, cell parameters, scaling factors, global thermal shift and assymetry parameters were all allowed to vary. A potential size effect was taken into account using the anisotropic model. To demonstrate the presence of an amorphous phase and quantify its proportion, 10 wt% of pure Si was added (Alfa Aesar 99,5%) to the original mixture.

MAS NMR

The ^{27}Al, ^{11}B and ^{23}Na MAS NMR spectra were recorded by a Bruker Avance II 500WB spectrometer (500 MHz, 11.75 T). The probe used was a Bruker BL4 WVT CPMAS probe (with a stator made of MgO-based ceramic, thus free of a boron background signal) with 4mm outer diameter zirconia rotors and a rotation frequency of 12.5 kHz. The chemical shift references for ^{27}Al, ^{23}Na, ^{11}B MAS NMR spectra were 1.0 M $AlCl_3$ (0 ppm), 1.0 M NaCl (0 ppm), and 1.0 M H_3BO_3 (19.6 ppm) aqueous solution, respectively. A pulse sequence consisting of a single 1 µs implusion in length at a radiofrequency field of about 50 kHz associated with a 2s recycle delay was used for all three nuclei, and the number of scans was typically between 256 and 2000. All data were treated and fitted using in-house software.

Electron microprobe

Electron microprobe analyses were performed using a CAMECA SX50 equipped with four spectrometers (including a PC3 crystal for the analysis of light elements such as boron) running at 15 kV, and 10 nA. Quantification was made possible using Wavelength Dispersive spectra (WDS) and external standards (boron nitride for B, albite for Na, Si and Al, and molybdenum metal for Mo). For glasses, a defocussed beam of 100 μm^2 was used to limit migration of Na under the electron beam. The uncertainty in each element is estimated to be typically ±0.1 wt%. To limit session to session variability, analyses have been normalised to an internal standard whose composition has been determined independently by ICP-AES. For each experiment, at least 20 individual measurements were made, the values in Table 2 representing an average for each experiment.

Results

Characterization of the calcine C20MoTT

As presented above, the anhydrous calcine used has a nominal composition 80wt%Al_2O_3:20wt%Na_2O to which 20 wt% MoO_3 has been added (Table 1). The original mixture of $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, and $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ was first dried at ~500°C, before heating for one hour in a platinum crucible at 1000°C. This material has been studied by a range of techniques including XRD, and NMR spectroscopy.

Study by XRD indicates the presence of crystalline Na_2MoO_4, $NaAl_6O_{9.5}$ and minor $NaAlO_2$, as illustrated in Fig. 1. In addition, the Rietveld analysis including the addition of a known quantity of Si indicates the presence of ~10 wt% of an amorphous phase, that by mass balance is calculated to be Al_2O_3. This finding is consistent with the results obtained by [15, 21] where it was shown that heat treatment at 500°C of aluminum nitrate leads to the formation of amorphous Al_2O_3. The wt% proportions of each phase derived from the Rietveld analysis are shown in Table 3.

The NMR results confirm the findings of the X-ray diffraction, with clear evidence for Na_2MoO_4, $NaAl_6O_{9.5}$ and $NaAlO_2$ (Fig. 2). These data also argue for the absence of crystalline $NaAl_{11}O_{17}$, a phase that was observed in certain heat-treated calcines studied by [15]. The presence of amorphous Al_2O_3 is difficult to confirm from the NMR spectra alone, but the presence of ~10wt% of such as phase is perfectly compatible with the ^{27}Al NMR spectrum. There is thus excellent qualitative agreement between the XRD, ^{23}Na NMR and ^{27}Al NMR, validating the phase proportions provided by the Rietveld analysis (Table 3).

X-ray diffraction of calcine-frit mixtures

As indicated above, the C20MoTT-frit and Na_2MoO_4-frit mixtures were held at temperatures in the range 700 to 1000°C for times varying from 2 minutes to 8h (as detailed in Table 2). Samples of the frit on its own were also held for 30 minutes at 700 to 1000°C. Each sample, once cooled, was studied by XRD, as illustrated in Fig. 3 for the calcine-frit mixtures. After heat treatment, samples of the frit on its own analyzed by XRD showed no peaks associated with crystalline phases, indicating that the composition used has no tendency to crystallize. For the dissolution experiments using pure Na_2MoO_4, the XRD patterns show evidence for a form of crystalline Na_2MoO_4 at all times and temperatures, the intensities of the crystalline peaks decreasing as time and temperature increase (upper panels Fig. 3). In detail, the crystalline phases are a mixture of anhydrous cubic (α) Na_2MoO_4 and $Na_2MoO_4.2H_2O$. Given that the melting temperature of pure Na_2MoO_4 is 690°C [22], Na_2MoO_4 should have been molten at the heat treatment temperature of all experiments. The α-Na_2MoO_4 observed is therefore inferred to have formed upon cooling, while the $Na_2MoO_4.2H_2O$ most probably formed during the time interval after high temperature heat treatment and XRD analysis (typically several weeks).

For the experiments using the more complex C20MoTT calcine (lower panels Fig. 3), the short duration experiments show clear evidence for the initial presence of Na_2MoO_4 and $NaAl_6O_{9.5}$, the presence of $NaAlO_2$ only being clear for the experiments at 700°C. Even in this case, $NaAlO_2$ is observed to have fallen below the detection limit after 8h (Table 3). With increasing time and temperature (above 700°C) the signal for $NaAl_6O_{9.5}$ is seen to decrease in intensity, leaving only the signal for Na_2MoO_4 after 8h (lower panels Fig. 3). This final signal of Na_2MoO_4 is stronger at lower temperature.

Quantification of the relative amounts of crystalline material is hampered by the small amount of initial calcine such that the overall spectrum is largely dominated by the amorphous glassy component (Fig. 3). Despite the large relative uncertainties, a complete set of values of relative crystalline phase proportion is provided in Table 3. In qualitative terms, it is clear that the crystalline phases are dissolved in the liquid in the order $NaAlO_2$>$NaAl_6O_{9.5}$>Na_2MoO_4, and that dissolution is accelerated at higher temperature.

NMR spectroscopy of calcine-frit mixtures

The same samples just described were also studied by ^{27}Al, ^{11}B and ^{23}Na NMR spectroscopy (Fig. 4). The results for ^{27}Al and ^{23}Na show evidence for the presence of crystalline $NaAlO_2$, $NaAl_6O_{9.5}$ and Na_2MoO_4 in proportions that are perfectly compatible with those indicated from the X-ray diffraction patterns (*i.e.* where X-ray diffraction indicates the presence of a phase, evidence for the same phase can be found in the NMR spectra). The ^{23}Na spectra (not shown) are dominated by a broad featureless peak spanning the range +20 to -60 ppm in chemical shift, on which a narrow peak near 0 ppm is superimposed, the latter being assigned to crystalline Na_2MoO_4 (cf. Fig. 2). This narrow peak decreases in intensity with increasing time and temperature, consistent the results of XRD.

For ^{27}Al, when the frit reacts with pure Na_2MoO_4, no changes in the ^{27}Al spectrum are observed as a function of temperature or time. In this case, the signal is characterized by a single broad asymmetric peak centered near 55 ppm that is identical to that of the glass frit F2. This signal is thus assigned to Al in four-fold coordination in the borosilicate glass. For the dissolution of the calcine C20MoTT, the situation is rather different. For this case it may be seen that for short times and low temperature (*e.g.* 800°C), there is a clear signal of six-fold coordinated Al that is associated with crystalline $NaAl_6O_{9.5}$ and/or amorphous Al_2O_3 (Fig. 4a). At these conditions there are also multiple contributions in the region associated with four-fold coordinated Al that are replaced with increasing time by a single broad peak centered near 55 ppm consistent with the disappearance of Al-bearing crystalline phases

and incorporation of Al in the glass. At higher temperature (*e.g.* 900°C; Fig. 4b) the Al^{VI} signal is only seen for the heat treatment that lasted 5 minutes, the region associated with Al^{IV} also rapidly reaching a state characterized by a single broad peak consistent with borosilicate glass. While the ^{27}Al spectra offer the opportunity to estimate the relative proportions of the phases present, quantification is not a simple matter in light of the quadrupolar nature of the nucleus and the dominant signal of the glass. For this reason, we adopt an alternative strategy for following the kinetics of dissolution based upon the variations of liquid composition, as detailed below.

All samples were also studied using ^{11}B MAS NMR (*e.g.* Fig. 4c, d). Given that boron is only present in the amorphous phase, the NMR spectra provide an indication of the structural role of boron in the glasses (*e.g.* Fig. 4). In detail, the ^{11}B spectra consist of a symmetric signal centered close to 0 ppm which can be assigned to B in four-fold coordination (B^{IV}), and a broad asymmetric signal at ~10 ppm that corresponds to B in three-fold coordination (B^{III}), allowing quantification of the relative proportions of these structural units (for details, see [23-24]). The glass frit F2 has also been measured on its own and it shows the same sort of spectrum with a ratio N_3 (N_3= $[B^{III}]/([B^{III}]+[B^{IV}])$ of 0.30. In this respect, it is clear that at low temperatures (*e.g.* 800°C) there are significant changes in the value of ratio N_3, with a relative increase in the proportion of B^{III} over time (Fig. 4c). Such changes are far less obvious at 900°C (Fig. 4d). In order to illustrate the variations of B^{III}/B^{IV}, values of N_3 are plotted as a function of time and temperature in Figure 5 for both series of experiments (*i.e.* those using Na_2MoO_4 and those using C20MoTT).

Fig. 5 shows that there are no changes in boron coordination when Mo is added as pure Na_2MoO_4, but that there are significant changes in coordination when the more complex Al-bearing calcine C20MoTT is used at temperatures greater than 700°C. In this case, it may also be seen that the changes in B coordination occur more rapidly at higher temperature, reaching a stable value that is more or less independent of temperature. Interpretation of these results is discussed below.

Variations of glass composition

As a complement to the study of crystalline phases and the associated structural environments, the variations in glass composition obtained after quenching offer alternative insight into the dissolution process. As described above, the glasses of all experiments have been analyzed by electron microprobe. The average values and 1-sigma variability of each glass are summarized in Table 2. The fact that the initial frit has no Mo and very little Al_2O_3 (Table 1) makes these two elements particularly sensitive to the dissolution of Al- and/or Mo-rich calcines.

This may be illustrated for the case of mol% Mo in the liquids produced by dissolution of pure Na_2MoO_4 (Fig. 6a). In this case there is no variation of Mo content as a function of time at 700°C, but at all the other studied temperatures there is an increase in the Mo content as a function of time, the value flattening off for the longest times studied at 900 and 1000°C. In detail, the initial increase in Mo content is qualitatively faster at higher temperature, while the final value is higher at 1000°C than at 900°C. Of further note is the fact that, at all temperatures, the final value is below that of the bulk Mo content of the system indicating that some crystalline Na_2MoO_4 remains, consistent with the results of XRD and NMR spectroscopy.

For the dissolution of complex calcine C20MoTT, the behaviour of Mo as a function of temperature and time (Fig. 6b) is remarkably similar to that observed for the dissolution of Na_2MoO_4 (Fig. 6a). This is true both in terms of the characteristic time-scales of change and in terms of the final values at high temperature. This is despite the fact that the Al-content of the liquids shows significant variation, as illustrated in Fig. 6c. Interestingly, the qualitative variation of Al bears many similarities to the behaviour of Mo, with little or no variation at 700°C and increasing and more rapid change at higher temperature that end up at a value that is independent of time (Fig. 6c). One important difference is that for Al, the final values at 900°C and 1000°C (and maybe 800°C) are

identical, corresponding to the upper limit imposed by mass balance (*i.e.* complete dissolution of the Al-bearing constituents of the calcine). These data thus indicate that all the Al-bearing constituents have dissolved at high temperature and/or long times, a conclusion in perfect agreement with the results of XRD and NMR spectroscopy.

Discussion

Structural variations of the borosilicate melt

The dissolution of Na_2MoO_4 is potentially sensitive to the changes in melt composition and/or melt structure that accompany incorporation of Mo, in particular, the addition of Al from the complex calcines. The results of NMR spectroscopy provide insight into these structural modifications and will be discussed here. As noted above, the most prominent change in melt structure is the relative proportion of three- and four-fold coordinated boron (Figs. 4, 5). This change in structure can be directly associated with the presence of Al, given that no change in this ratio occurs for the experiments involving dissolution of pure Na_2MoO_4 (Fig. 5).

In qualitative terms, four-fold coordinated B requires the presence of a charge-balancing Na, while three-fold coordinated B does not require such an additional cation [25-26]. The transformation of B^{IV} to B^{III} thus indicates a decrease in the number of sodium atoms available to charge balance B^{IV}. Given that incorporation of Al in four-fold coordination also requires the presence of a charge balancing cation, addition of Al is potentially responsible for the observed change in B-coordination [27-29]. However, Al will only be responsible for this change if it is added without associated charge balancing cations. For example, dissolution of $NaAlO_2$ is not expected to affect B^{III}/B^{IV} in a significant manner, because the supplementary Al is added with a sufficient amount of Na. On the other hand, crystalline or amorphous materials with a stoichiometric deficit of Na (*e.g.* amorphous Al_2O_3 and crystalline $NaAl_6O_{9.5}$) will potentially scavenge Na from the borosilicate network of the frit. This idea has been explored quantitatively by considering the variation of boron coordination as a function of added Al (Fig. 7). For this purpose we use the ^{11}B NMR spectra (Figs. 4, 5) to calculate the moles of four-fold coordinated B in each experiment involving dissolution of the C20MoTT calcine. These values are then compared with the moles of non-charge balanced Al (called Al^{VI}) added to the melt as a function of time and temperature. For the latter calculation, we begin by quantifying the number of moles of Al^{VI} in the initial calcine, a value that may be simply derived from the bulk composition (*i.e.* from the difference mol Al – mol Na). This calculation indicates that 81% of the Al present in the initial calcine occurs as Al^{VI}. We then use the variation of the Al-content of the glass (*i.e.* Fig. 6c, Table 2) to estimate the amount of calcine that has dissolved for each experiment and assume congruent dissolution of aluminates (crystalline and amorphous phases) to calculate the amount of Al^{VI} that has been added to the liquid for that experiment. While the assumption of congruent dissolution is not strictly true, it is a reasonable first approximation and one that has no effect on the initial and final values of Al^{VI}.

The result of this calculation shows that addition of Al^{VI} to the liquid is correlated with a decrease in the proportion of B^{IV} (Fig. 7). This is consistent with the hypothesis that the conversion of Al^{VI} to Al^{IV} during dissolution (Fig. 4) scavenges Na from charge-balanced tetrahedral boron, converting it to tetragonal form. However, it is of note that the variation is not linear, and that the number of moles of Al^{VI} incorporated (~12%) is larger than the number of moles of B^{VI} converted to B^{III} (~7 %). This latter observation indicates that B^{IV} is not the only potential source of Na in the system. This is consistent with the fact that the bulk composition of the frit used here also contains network-modifying Na associated with the silicate network (*i.e.* Si-O-Na). In other words, the Al^{VI} added to the system scavenges Na from both Si-O-Na and B^{IV} units in order to convert to Al^{IV}. This result is in accordance with [30] where it was shown that the substitution of Na_2O by Al_2O_3 in sodium borosilicate glass reduces both the number of nonbridging oxygens in the silicate network and the number of BO_4 units with a rate

of two structural units per Al_2O_3 molecule and different structural linkages of AlO_4 with SiO_4, BO_3, or BO_4 could be identified [27, 30]. The non-linearity observed (Fig. 7) may be related to the effect of incongruent dissolution (*e.g.* if amorphous Al_2O_3 dissolves rapidly), and/or may indicate that small additions of Al^{VI} preferentially remove Na from B^{IV}, while further addition of Al^{VI} results in an increasing fraction of Na provided by network modifying Si-O-Na groups.

Based upon work from the literature, MoO_4^{2-} units are incorporated in depolymerized regions of the borosilicate network that are rich in alkali and alkaline earth atoms [31-35]. In particular, it has been shown that the incorporation of MoO_3 in borosilicate glasses leads to modification of the network structure through a two-stage charge compensation mechanism of MoO_4^{2-} units. During the initial stage (up to 2 mol% MoO_3), sodium ions are provided from Si-NBO while for greater additions of MoO_3, Na is provided by BO_4^- groups [33-35]. Polymerization of the silicate network thus takes place as soon as MoO_3 is added to the glass. However, in this work Mo is added with associated Na (*i.e.* as Na_2MoO_4), thus addition of Mo in this case has no direct effect on either the polymerization of the silicate network, or the B^{III}/B^{IV} ratio (Figure 5).

On the other hand, dissolution of amorphous Al_2O_3 and crystalline $NaAl_6O_{9.5}$ both require removal of Na from the borosilicate network in order to stabilize Al in four-fold coordination in the final glass. The molar calculations presented above suggest that the required sodium comes from both network modifying Na associated with Si and charge balancing Na associated with B^{IV}, in approximately equal proportions. The latter mechanism generates an increasing proportion of B^{III}, as observed experimentally (Fig. 5) and as illustrated schematically in Fig. 8. The former mechanism should result in polymerization of the silicate network, but confirmation of this hypothesis would require further study, for example using ^{29}Si NMR using isotopically enriched samples.

Dissolution kinetics

Numerical approach

Rationalizing the data presented above requires an understanding of the factors that affect dissolution. The principal control is the existence of a state of thermodynamic disequilibrium (*i.e.* dissolution will only take place if the liquid is undersaturated in the crystalline phase of interest). The liquid will thus tend towards a fixed composition, in which the thermodynamic activities of each oxide component are the same as those in the crystal. For example, during Na_2MoO_4 dissolution at fixed temperature, the concentration of MoO_3 in the liquid will increase until saturation is attained. The concentration at saturation (C_{sat}) is a function of the activity coefficient of MoO_3 in the liquid, and may vary as a function of temperature. If the initial crystalline fraction does not contain enough MoO_3 to saturate the liquid, then dissolution will be complete, otherwise a fraction of the initial crystalline material will remain.

The second control is kinetic, as a certain time is required to reach thermodynamic equilibrium. This characteristic time-scale (τ) will be a function of temperature, but will also vary as a function of grain size and shape. In detail, the path to thermodynamic equilibrium will be influenced by the rate at which the liquid can wipe out local chemical gradients. Both diffusion and advection can act to homogenize the liquid and in one endmember case these processes are sufficiently active that the liquid has the same composition everywhere. This situation is typically encountered during dissolution in aqueous solutions (*e.g.* [36]) and/or in vigorously convecting systems (*e.g.* [37]). It may be modeled using the equations first proposed by Noyes and Whitney [38] for which the rate of change of liquid composition ($\partial C_{(t)}/\partial t$) is assumed to be proportional to the extent of disequilibrium ($C_{(t)} - C_{sat}$), such that:

$$\frac{(C_{(t)} - C_{sat})}{(C_0 - C_{sat})} = e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad \text{Equation 1}$$

where t is time and C_0 is the initial concentration in the liquid. If the latter is zero, then equation 1 simplifies to:

$$C_{(t)} = C_{sat}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{Equation 2}$$

Equation 2 is very practical as it simply expresses the thermodynamic (C_{sat}) and kinetic (τ) controls on dissolution. However, if diffusion/advection are not sufficiently active, chemical gradients will exist around dissolving crystals, complicating application of equation 2. This will be the case here as convection is not expected to occur in the small crucibles used for these experiments. Diffusion-controlled dissolution may be quantified in this case by following the amount of unreacted material rather than the composition of the liquid, an approach that has been used with success in the literature (*e.g.* [36, 39]). However, in the experiments performed here we do not have the possibility to quantify the fraction of unreacted material with sufficient precision. For this reason we have taken the alternative approach of estimating average liquid composition (through a significant number of individual measurements over large surface areas). The question then becomes how average liquid composition varies as a function of time and if equation 2 is sufficient to describe the behavior of the system. While analytical solutions exist for dissolution in an infinite medium (*e.g.* [40-41]) we know of no such solutions for dissolution in a finite medium. For this reason a numerical model of dissolution of a sphere of pure A in a finite spherical box (*i.e.* 1D spherical geometry) has been developed. No variations of volume during dissolution are assumed, the initial crystal fraction is 11 wt% (close to that used experimentally) and the concentration of A in the liquid at saturation is assumed to be 0.1. For these conditions, the liquid reaches saturation and a crystal fraction remains after infinite time. The model uses an implicit solution scheme and transformation of the space variable to immobilize the grain-liquid interface. The calculated variation of average liquid composition as a function of time is close to that predicted by equation 2 (Fig. 9). Given that areas close to crystals (where the concentrations of Mo and Al are expected to highest) were avoided during microprobe analysis, the measured average composition may underestimate the real value, in particular at short equilibration times. Furthermore, the range of grain size used (40-100 µm) will act to smear out the variations in average liquid composition. With these limitations in mind, Figure 9 indicates that equation 2 is sufficient for extracting the thermodynamic and kinetic controls on Mo and Al dissolution (Fig. 6) and this equation has been used to extract values of C_{sat} and τ at each temperature (Table 4).

Temperature dependence of the factors controlling dissolution

We begin by considering the values of C_{sat} for Mo and Al extracted from fits to the data using equation 2 (Table 4). For the case of Al (for dissolution of calcine C20MoTT), the final concentration in the liquid at temperature >700°C is that corresponding to complete dissolution of all Al-bearing species, consistent with the absence of crystalline $NaAlO_2$ and $NaAl_6O_{9.5}$. In this case the final value of Al-concentration is not thermodynamically controlled and we will not consider these values any further. On the other hand, the final concentrations of Mo in the liquid are all below the value predicted for complete dissolution, both for pure Na_2MoO_4 and for the calcine C20MoTT. Excluding the data points at 700°C, for which no dissolution occurred, the variations of C_{sat} derived from the dissolution experiments (Fig. 6; Table 4) can be used to estimate the activation energy of the thermodynamic control on dissolution by plotting the logarithm of C_{sat} as a function of inverse temperature (Fig. 10). Given the similarity of the data using Na_2MoO_4 and C20MoTT, the data from both sets of experiments are combined for this exercise, resulting in an estimated activation energy of 30±5 kJ/mol and a variation of the atomic % of Mo in the liquid described by equation 3.

$$C_{sat-Mo} = 2.6\, e^{-\frac{3600}{T}} \quad \text{Equation 3:}$$

In more general terms, the temperature dependence of the solubility of a pure metallic oxide can be related to the temperature dependence of the free energy of formation of that oxide in the liquid state (*e.g.* [42]). Assuming

that the additional cation necessary for formation of a crystalline molybdate (Na in our case) is not a limiting factor, the value of 30 kJ/mol should thus be applicable over a wide compositional range. On the other hand, the pre-exponential term of equation 3 may be sensitive to variations in melt composition [43], but the similarity of results obtained for Al-bearing and Al-free calcine suggests that melt composition does not play a predominant role over the range studied here.

A similar exercise can be performed for the temperature variation of τ. In this case, it should be appreciated that the final value of Al in the liquid is not that at saturation, but rather the upper limit imposed by complete dissolution. As such, the variation of liquid composition will not necessarily vary smoothly as a function of time, but should show a break in slope when dissolution is complete (*i.e.* dissolution will follow a curve such as that illustrated in Fig. 9 up to the point where no crystals remain, after which the liquid composition will not evolve). However, we find that equation 2 nevertheless provides an adequate fit to the data for Al and we thus consider the temperature dependence of τ for both Al and Mo for dissolution of the C20MoTT calcine (Fig. 11). We find that at all temperatures, the value of τ derived for Al is smaller than that for Mo (*i.e.* dissolution of Al appears to be faster). On the other hand, the temperature variation of τ_{Mo} and τ_{Al} are very similar, overlapping within uncertainty (241±25 and 213±25 kJ/mol respectively).

The fact that Mo dissolution is slower than that of Al is at first glace somewhat of a surprise given that Al is a network forming cation in boro-silicate melts, commonly considered as one of the slowest diffusing species (*e.g.* [44]). While the highly charged Mo^{6+} cation is also expected to diffuse slowly (*e.g.* [45]), the smaller value of τ_{Al} is most probably an artifact resulting from the fact that dissolution is complete before saturation of the liquid in this element (*i.e.* the liquid reaches its final concentration of Al more rapidly than if saturation were to be reached).

On the other hand, the similar activation energy for τ_{Al} and τ_{Mo} indicates a common control on dissolution. Given that crystal growth/dissolution on the one hand and atomic mobility in silicate melts on the other hand are both correlated with shear viscosity (*e.g.* [44-47]), we explore this possibility here. Values of shear viscosity at 1000°C and values of the activation energy of viscous flow have been calculated for representative liquids using the Glass Viscosity Calculator [48], as shown in Table 2. This compilation shows that the variation in melt viscosity at fixed temperature is less than a factor 2.5, a level of variability that is negligible compared to that induced by temperature variations (typically a factor of ~400 for the temperature range 750 to 1000°C). In other words, variations in melt composition during dissolution are not expected to mask temperature-induced variations in viscosity. The calculated values of activation energy of viscous flow of the melts encountered here (over the temperature range 750-1000°C) have an average value of 227±13 kJ/mol, in excellent agreement with those derived from the dissolution data (Fig. 11), indicating that the activation energy of shear viscosity is indeed a convenient proxy for the characteristic time-scale of the dissolution process.

Calculating τ directly from melt viscosity (η) has the advantage that the influence of melt composition is taken account of. However, in addition to melt composition, crystal size and shape also affect the time required to reach thermodynamic equilibrium, larger and/or more spherical crystals taking longer to dissolve. For the case of spherical grains, the time-scale of dissolution varies as the square of size (*e.g.* [40]), making initial grain-size (d_0) a significant factor, as discussed below. Given the controlled grain-size of 70±30 µm used here, and assuming that grains were spherical, equations 4 & 5 can be used to calculate τ_{Mo} (where d_0 is initial grain diameter expressed in microns, τ is expressed in minutes and η is expressed in Pa.s). Equation 4 is valid for the compositional range studied here, while equation 5 should be valid for a wider range of compositions. Similar equations can be derived for τ_{Al} but we restrict ourselves here to the case of Mo dissolution that reaches saturation.

$$\tau_{Mo} = \left(\frac{d_0}{70}\right)^2 e^{\left(\frac{27300}{T} - 20\right)}$$ Equation 4:

$$\tau_{Mo} = \left(\frac{d_0}{70}\right)^2 \frac{\eta_{(T)}}{16.3}$$ Equation 5:

Application

With a complete understanding of the different factors that affect dissolution and their dependence on temperature (Equations 2-4), the time required to dissolve grains of Na_2MoO_4 during heat treatments along more complex temperature-time paths can be illustrated. For example, to simulate the behavior of Na_2MoO_4–bearing calcine that falls into the industrial melting crucible, we consider the behavior of grains of different sizes heated at different rates (in the range 1 to 1000°C/min). For these numerical simulations a mono-disperse system of grains was considered, heated at constant rate from room temperature to 1150°C. The initial Mo content of the calcine system was fixed at 0.2, while the value of C_{sat-Mo} at 1150°C calculated using equation 3 is 0.205. In other words, above a temperature of ~1135°C complete dissolution is possible. Using these input parameters, we calculate the critical grain size that will have already completely dissolved upon reaching 1150°C for the different heating rates (Fig. 12). These calculations show that slower heating rate leads to dissolution of larger grains, and that for heating rates typical of industrial crucibles (10 to 100°C/minute), only grains smaller than 50-100 µm will have dissolved. On the other hand, pursuing the heat treatment at a constant temperature of 1150°C shows that after only 1 hour, this critical grain-size is on the order of 500 µm and that the influence of initial heating rate is minimal (Fig. 12). Extending the time spent at final temperature results in the dissolution of larger grains. However, the simulations indicate that grains over a millimeter in size will take tens of hours to dissolve illustrating the importance of avoiding large grains of calcine.

Conclusions

The experimental and spectroscopic results presented here illustrate the thermodynamic and kinetic controls on the dissolution of Na_2MoO_4 in an alumino-borosilicate matrix. While the dissolution of Al-rich calcines can modify the structure of the borosilicate network (through scavenging of Na in order to stabilize Al in tetrahedral coordination) this does not seem to affect either the MoO_3 content of the liquid at saturation, or the characteristic time-scale required to reach saturation. The variation of the Mo content of the liquid at saturation can be described by an Arrhenian temperature dependence with an activation energy of 30±5 kJ/mol. The time-scale required to reach saturation also shows an Arrhenian temperature dependence, for both Mo and Al. In this case, the activation energy is 225±25 kJ/mol, a value identical within uncertainty to that associated with viscous flow in the relevant temperature range. Using the experimental results, a numerical model for dissolution along variable temperature-time paths has been developed. These models indicate that for systems that are capable of complete dissolution, grain-size is one of the most important parameter controlling the efficiency of the dissolution process.

The methodology presented here can be extended to other chemical systems with the aim of understanding the roles of melt and molybdate composition on dissolution. For example, the effects of Ca, Cs, Ba, Sr are of particular interest as they contribute to the saturation of a complex phase resembling that of the troublesome “yellow phase” that may form in waste containment glasses.

Acknowledgments

Funding by AREVA is gratefully acknowledged. Sylvie Poissonnet of the CEA (Saclay) is thanked for help obtaining the electron microprobe measurements.

References

[1] O. Pinet, J.L. Dussossoy, C. David, C. Fillet, Glass matrices for immobilizing nuclear waste containing molybdenum and phosphorus, J. Nucl. Mat., 377(2) (2008) 307-312.

[2] B. Luckscheiter, M. Nesovic, Development of glasses for the vitrification of high level liquid waste (HLLW) in a joule heated ceramic melter, Waste Management, 16(7) (1996) 571-578.

[3] P. Hrma, J.V. Crum, D.J. Bates, P.R. Bredt, L.R. Greenwood, H.D. Smith, Vitrification and testing of a Hanford high-level waste sample. Part 1: Glass fabrication, and chemical and radiochemical analysis. J. Nucl. Mat., 345(1) (2005) 19-30.

[4] C.P. Kaushik, R.K. Mishra, P. Sengupta, A. Kumar, D. Das, G.B. Kale, K. Raj, Barium borosilicate glass – a potential matrix for immobilization of sulfate bearing high-level radioactive liquid waste, J. Nucl. Mat., 358(2–3) (2006) 129-138.

[5] H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, Y. Kiriyama, H. Kamizono, M. Kumata, S. Tashiro, Segregation of the elements of the platinum group in a simulated high-level waste glass. Nuclear and Chemical Waste Management, 4 (1983) 245-251.

[6] P. Izak, P. Hrma, B.W. Arey, T.J. Plaisted, Effect of feed melting, temperature history, and minor component addition on spinel crystallization in high-level waste glass. J. Non-Cryst. Solids, 289(1–3) (2001) 17-29.

[7] R.J. Short, R.J. Hand, and N.C. Hyatt, Molybdenum in Nuclear Waste Glasses-Incorporation and Redox State. Materials Research Society Symposium Proceedings. 757 (2003) 141-146.

[8] M. Soustelle, Cinétique hétérogène 1 : modélisation des mécanismes. 2006: Lavoisier, Paris.

[9] I.L. Pegg, H. Gan, K.S. Matlack, Y. Endo, T. Fukui, A. Ohashi, I. Joseph, B.W. Bowan, Mitigation of Yellow Phase Formation at the Rokkasho HLW Vitrification Facility . WM-2010 Conference , March 7-11, Phoenix. 2010.

[10] P.B. Rose, D.I. Woodward, M.I. Ojovan, N.C. Hyatt, W.E. Lee, Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line, J. Non-Cryst. Solids, 357 (2011) 2986-3001.

[11] R.J. Hand, R.J. Short, S. Morgan, N.C. Hyatt, G. Mobus, W.E Lee, Molybdenum in glasses containing vitrified nuclear waste, Proc. VII Europeen Society of Glass Technology Conf. Athens Greece, 25-28 April 2004. Glass Technology 46 (2) (2005) 121-124.

[12] N.C. Hyatt, R.J. Short, R.J. Hand, W.E. Lee, The structural chemistry of molybdenum in model high level nuclear waste glasses, investigated by Mo K-edge X-ray absorption spectroscopy", Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries, 168 (2005) 179-190.

[13] R.J. Short, R.J. Hand, N.C. Hyatt, G. Mobus, Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions. J. Nucl. Mater, 340(2–3) (2005) 179-186.

[14] H. Li, P. Hrma, J.D. Vienna, M.X. Qian, Y.L. Su, D.L. Smith, Effects of Al_2O_3, B_2O_3, Na_2O, and SiO_2 on nepheline formation in borosilicate glasses: chemical and physical correlations. J. Non-Cryst. Solids, 331(1-3) (2003) 202-216.

[15] A. Monteiro, S. Schuller, M.J. Toplis, R. Podor, J. Ravaux, N. Clavier, H.P. Brau, T. Charpentier, F. Angeli, N. Leterrier, Chemical and mineralogical modifications of simplified radioactive waste calcine during heat treatment. J. Nucl. Mater., 448(1–3) (2014) 8-19.

[16] P. Jollivet, S. Gin, S. Schumacher, Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. Chem. Geol., 330–331 (2012) 207–217.

[17] T. Advocat, P. Jollivet, J.L Crovisier, M. Del Nero, Long-term alteration mechanism in water for SON68 radioactive borosililcate glass, J. Nucl. Mat., 298 (2001) 55-62.

[18] A. Monteiro, Étude des mécanismes de réactivité chimique des précurseurs lors de l'élaboration d'un verre de confinement de déchet de haute activité : de l'expérimentation à la modélisation. Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, 2012.

[19] P. Thompson, D.E. Cox, and J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3. J. Applied Crystallography, 20 (1987) 79–83.

[20] C. Frontera, J. Rodríguez-Carvajal, FullProf as a new tool for flipping ratio analysis. Physica B: Condensed Matter 335(1–4) (2003) 219-222.

[21] F. Abbattista, S. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, Surface characterization of amorphous alumina and its crystallization products. J. Catalysis, 117(1) (1989) 42-51.

[22] Y.G. Petrosyan, E.V. Tkachenko, and V.M. Zhukovskii, Phase diagrams of the systems Na_2MoO_4-$MMoO_4$ (M is Ca, Sr, or Ba). Inorganic Materials, 11(9) (1975) 1381-1384.

[23] F. Angeli, T. Charpentier, D. DeLigny, C. Cailleteau, Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium, J. Amer. Ceram. Soc. 93 (9) (2010) 2693-2714.

[24] J. Hopf, S.N. Keresit, F. Angeli, T. Charpentier, J.P. Icenhower, B.P. McGrail, C.F. Windisch, S.D. Burton, E.M. Pierce, Glass-water interaction: Effect of high-valence cations on glass structure and chemical durability, Geochim. Cosmochim. Acta, 181 (2016) 54-71.

[25] W.J. Dell, P.J. Bray, and S.Z. Xiao, ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content. Journal of Non-Crystalline Solids, 58(1) (1983) 1-16.

[26] B.C. Bunker, et al., Multinuclear Nuclear-Magnetic-Resonance and Raman Investigation of Sodium Borosilicate Glass Structures. Phys. Chem. Glass., 31(1) (1990) 30-41.

[27] L.S. Du, J.F. Stebbins, Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution B-11, Al-27 and O-17 NMR study. J. Non-Cryst. Solids, 351(43-45) (2005) 3508-3520.

[28] W.-F. Du, K. Kuraoka, T. Akai, T. Yazawa, Study of Al_2O_3 effect on structural change and phase separation in Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glass by NMR. J. Mater. Sci., 35(19) (2000) 4865-4871.

[29] K. Yamashita, K. Inoue, Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, Nuclear magnetic resonance studies of $0.139MO$ (or M'_2O) • $0.673SiO_2$ • $(0.188 - x)Al_2O_3$ • xB_2O_3 (M = Mg, Ca, Sr and Ba, M' = Na and K) glasses, J. Non-Cryst. Solids, 331 (2003) 128-136.

[30] G. El-Damrawi, W. Müller-Warmuth, H. Doweidar, I.A. Gohar, B-11, Si-29 and Al-27 nuclear-magnetic-resonance studies of Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 glasses. Phys. Chem. Glasses, 34 (1993) 52-57.

[31] F. Farges, R. Siewert, G.E. Brown., A. Guesdon, G. Morin, Structural environments around molybdenum in silicate glasses and melts. I. Influence of composition and oxygen fugacity on the local structure of molybdenum. Canadian Mineralogist, 44 (2006) 731-753.

[32] G. Calas, M. Legrand, L. Galoisy, D. Ghaleb, Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study, J. Nucl. Mater., 322(1) (2003) 15-20.

[33] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, Structural investigation of boroslicate glasses containing MoO_3 by NMR and Raman spectroscopies, J. Nucl. Mater, 396 (2010) 94-101.

[34] D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, M. Lenoir, O. Pinet, Effect of molybdenum on the strcuture and on the crystallization of SiO_2-Na_2O-CaO-B_2O_3 glasses, J. Amer. Ceram. Soc., 99(3) (2007) 774-783.

[35] E. Nicoleau, S. Schuller, F. Angeli, T. Charpentier, A. Jollivet, M. Le Gac, A. Fournier, A. Mesbah, F. Vasconcelos, Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass, J. Non-Cryst. Solids, 427 (2015) 120-133.

[36] A. Ledieu, F. Devreux, P. Barboux, L. Sicard, O. Spalla, Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments. J. Non-Cryst. Solids, 343(1-3) (2004) 3-12.

[37] R. Pokorny, J.A. Rice, J.V. Crum, M.J. Schweiger, P. Hrma, Kinetic model for quartz and spinel dissolution during melting of high-level-waste glass batch. J. Nucl. Mater., 443(1-3) (2013) 230-235.

[38] A. Noyes and W. Whitney, The rate of solution of solid substances in their own solutions. J. Amer. Ceram. Soc., 19 (1897) 930.

[39] P. Hrma, J. Marcial, K.J Swearingen, S.H. Henager, M.J. Schweiger, N.E. TeGrotenhuis, Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles. J. Non-Cryst. Solids 357(3) (2011) 820-828.

[40] M. Cable and J.R. Frade, The diffusion-controlled dissolution of spheres. J. Mater. Sci., 22 (1987) 1894-1900.

[41] Y. Zhang, D. Walker, C.E. Lesher, Diffusive crystal dissolution. Contrib. Mineral. Petrol., 102 (1989) 492-513.

[42] A. Holzheid, H. Palme, S. Chakraborty, The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. Chem Geol 139 (1997) 21–38.

[43] H.St.C. O'Neill, S.M. Eggins, The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO_2 and MoO_3 in silicate melts. Chem Geol 186 (2002) 151–181.

[44] Y. Liang, F.R. Richter, A.M. Davis and E.B. Watson, Diffusion in silicate melts: I. Self diffusion in CaO-Al_2O_3-SiO_2 at 1500°C and 1GPa. Geochim. Cosmochim. Acta, 60 (1996) 4353-4367.

[45] J.E. Mungall, Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. Geochim. Cosmochim. Acta. 66 (2002) 125-143.

[46] D. Turnbull, M.H. Cohen, Crystallization kinetics and glass formation. in: S.D. MacKenzie (Ed.), Modern Aspects of the Vitreous State, Butterworths, London, 1960.

[47] M. Roskosz, M.J. Toplis, P. Richet, Experimental determination of crystal growth rates in highly supercooled aluminosilicate liquids: Implications for rate-controlling processes. Am. Miner. 90 (2005) 1146-1156.

[48] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach. Glass Technol. : Europ. J. Glass Sci. Technol., 48(1) (2007) 13-30.

Annexes

Table 1: Calcine and frit compositions

		B_2O_3		SiO_2		Al_2O_3		Na_2O		MoO_3	
		mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
C20Mo	theoretical	-	-	-	-	61.25	64.00	25.19	16.00	13.56	20.00
	ICP-AES	-	-	-	-	64.22	66.70	23.08	14.57	12.71	18.63
F2	theoretical	17.03	18.97	63.93	61.45	1.09	1.78	17.95	17.80	-	-
	ICP-AES	16.75	18.66	64.44	61.95	1.15	1.88	17.67	17.52	-	-
	microprobe	17.81	19.80	63.45	60.89	1.18	1.92	17.57	17.39	-	-

Table 2a: Times and temperatures of the experiments involving dissolution of Na_2MoO_4 and associated glass compositions (mol%).

Na_2MoO_4 + F2						
T°C	**time (min)**	**B_2O_3**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Na_2O**	**MoO_3**
700	5	17.40	63.68	1.20	17.69	0.02
700	30	17.17	63.52	1.16	18.14	0.01
700	120	17.01	63.47	1.17	18.32	0.03
700	480	16.94	63.87	1.20	17.95	0.04
800	5	16.87	63.95	1.21	17.95	0.02
800	15	17.87	62.23	1.16	18.72	0.02
800	30	17.77	62.48	1.15	18.57	0.03
800	60	17.84	62.43	1.14	18.55	0.05
800	120	17.43	62.63	1.16	18.68	0.10
800	240	17.62	62.08	1.18	18.98	0.15
800	480	16.19	64.14	1.22	18.20	0.24
900	5	17.21	63.52	1.20	17.87	0.19
900	15	18.35	61.43	1.14	18.82	0.26
900	30	17.84	61.99	1.13	18.65	0.38
900	60	17.47	62.52	1.17	18.46	0.38
900	120	17.55	62.49	1.12	18.24	0.60
900	240	17.95	61.36	1.16	19.14	0.38
900	480	16.28	63.52	1.19	18.61	0.41
1000	2	17.99	62.26	1.15	18.22	0.38
1000	5	16.97	63.40	1.20	18.09	0.33
1000	15	17.71	62.26	1.13	18.53	0.37
1000	30	18.39	60.98	1.13	19.04	0.45
1000	120	18.49	60.86	1.14	18.97	0.53
1000	240	18.37	61.14	1.15	18.77	0.57
1000	480	17.11	18.12	1.17	18.12	0.55

Table 2b: Times and temperatures of the experiments involving dissolution of C20MoTT and associated glass compositions (mol%). The last two columns show viscosities at 1000°C and associated activation energies in the range [750-1000°C] calculated using Glass Viscosity Calculator [48].

C20MoTT+F2								
T°C	time (min)	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MoO_3	Viscosity (Pa.s)	E_A (kJ/mol)
700	5	17.41	64.40	1.22	16.95	0.02	90.8	229
700	30	16.37	65.34	1.25	17.01	0.02	107.5	244
700	120	16.99	64.35	1.18	17.45	0.02	85.0	232
700	480	15.96	65.80	1.28	16.97	0.00	118.8	250
800	5	17.32	64.47	1.22	16.97	0.02	91.6	230
800	15	17.69	62.28	1.53	18.47	0.03		
800	30	16.31	64.85	1.62	17.18	0.04	107.2	241
800	60	17.23	61.88	2.25	18.59	0.05		
800	120	14.31	62.97	4.57	18.00	0.15	158.0	242
800	240	15.98	61.19	4.41	18.25	0.18		
800	480	16.58	62.24	3.69	17.26	0.24	113.2	222
900	5	16.80	63.59	2.60	16.95	0.06	110.9	229
900	15	16.62	60.25	4.14	18.74	0.26		
900	30	15.16	61.74	5.16	17.58	0.37	153.2	232
900	60	16.71	59.05	4.93	18.92	0.39		
900	120	16.45	60.74	4.81	17.58	0.42	112.3	212
900	240	16.65	59.37	5.14	18.40	0.45		
900	480	15.98	60.15	5.77	17.65	0.45	127.1	214
1000	2	16.83	62.68	2.54	17.70	0.25		
1000	5	16.34	60.99	5.03	17.27	0.38	127.3	217
1000	15	16.74	58.43	5.35	19.01	0.46		
1000	30	15.89	60.83	5.24	17.55	0.49	130.8	220
1000	120	16.26	59.50	5.57	18.13	0.54	103.6	203
1000	240	16.91	58.88	4.99	18.68	0.54		
1000	480	16.08	60.58	5.53	17.26	0.55	137.9	219

Table 3: Crystalline phases present in the mixture of calcine C20MoTT with frit and their relative proportions (wt%) derived from Rietveld analysis. b.d. indicates below the detection limit. For the C20MoTT composition the Al_2O_3 is in amorphous phase.

C20MoTT + F2					
T°C	**time (min)**	**$NaAlO_2$**	**$NaAl_6O_{9.5}$**	**Na_2MoO_4**	**Al_2O_3[a] or $Al(OH)_3$[b]**
C20MoTT	-	20.8 ± 1.3	41.2 ± 0.9	26.4 ± 0.4	11.6 ± 2.8[a]
700	5	16.5 ± 1.3	49.7 ± 1.4	33.7 ± 0.7	b.d.
700	30	7.4 ± 1.2	56.0 ± 1.8	36.6 ± 0.8	b.d.
700	120	5.3 ± 0.7	60.1 ± 1.8	34.6 ± 0.7	b.d.
700	480	b.d.	64.8 ± 1.5	35.2 ± 0.6	b.d.
800	5	b.d.	63.6 ± 1.7	36.5 ± 0.7	b.d.
800	30	b.d.	51.3 ± 2.7	45.2 ± 1.4	3.4 ± 1.4[b]
800	120	b.d.	25.2 ± 1.7	74.8 ± 1.8	b.d.
800	480	b.d.	27.5 ± 1.7	61.8 ± 1.5	10.7 ± 0.4[b]
900	5	b.d.	b.d.	100	b.d.
900	30	b.d.	b.d.	100	b.d.
900	120	b.d.	b.d.	100	b.d.
900	480	b.d.	b.d.	100	b.d.
1000	5	b.d.	b.d.	100	b.d.
1000	30	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
1000	120	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
1000	480	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

Table 4: Parameters extracted from fits to the data shown in Table 2 using equation 2.

Mo (dissolution Na_2MoO_4)	**R^2**	**Mo_s (atom %)**	**τ (min)**
700°C	-	-	-
800°C	0.88	0.099 ± 0.047	387 ± 258
900°C	0.99	0.115 ± 0.004	11.0 ± 2.3
1000°C	0.97	0.160 ± 0.009	7.5 ± 3.1

Al (dissolution C20MoTT)	**R^2**	**Al_s (atom %)**	**τ (min)**
700°C	-	-	-
800°C	0.92	1.61 ± 0.25	115 ± 39
900°C	0.99	2.24 ± 0.08	9.8 ± 4.5
1000°C	0.99	2.33 ± 0.05	2.8 ± 1.9
Mo (dissolution C20MoTT)	**R^2**	**Mo_s (atom %)**	**τ (min)**
700°C	-	-	-
800°C	0.90	0.086 ± 0.024	282 ± 138
900°C	0.99	0.129 ± 0.003	18.8 ± 2.1
1000°C	0.99	0.151 ± 0.004	4.1 ± 0.7

Figure Captions.

Figure 1. Ex-situ X-ray diffraction pattern of the C20MoTT calcine used in this study (black spectrum) with the principal peaks of the assigned phases Na_2MoO_4 (orange), $NaAl_6O_{9.5}$ (pink) and $NaAlO_2$ (green).

Figure 2. ^{27}Al (left hand panel) and ^{23}Na (right hand panel) NMR spectra of the calcine C20MoTT (top black spectra), shown along with spectra of pure endmembers: Amorphous Al_2O_3 (violet), crystalline $NaAl_{11}O_{17}$ (brown), crystalline Na_2MoO_4 (orange), crystalline $NaAl_6O_{9.5}$ (pink), crystalline $NaAlO_2$ (green). Of these all were measured, with the exception of $NaAl_{11}O_{17}$ that was calculated using Density Functional Theory from XRD data.

Figure 3. Ex-situ X-ray diffraction patterns of heat treated samples of mixture of Na_2MoO_4 and frit (upper panels) and calcine C20MoTT and frit (lower panels). The left-hand panels are for a temperature of 800°C and the right hand panels at 900°C. Each pattern corresponds to a given time spent at high temperature (as indicated). The principal peaks of the assigned phases: Na_2MoO_4 (orange), $Na_2MoO_4.2H_2O$ (blue), $NaAl_6O_{9.5}$ (pink) and $NaAlO_2$ (green) are shown for reference.

Figure 4. ^{27}Al (left-hand side) and ^{11}B NMR spectra (right-hand side) of selected samples that were heat treated for variable times at 800°C (top panels) and 900°C (bottom panels). Spectra in the left-hand panel are normalized to the same area whereas in the right-hand panel, they have been rescaled to the same maximum BO_3 peak intensity.

Figure 5. The percentage of B^{III} (*i.e.* $100*B^{III}/(B^{III}+B^{IV})$) of the glasses produced by heat treatment of mixtures of Na_2MoO_4 and frit (red symbols) and calcine C20MoTT and frit (purple symbols) as a function of time at temperatures of 700, 800, 900 and 1000°C.

Figure 6. Variations of glass composition as a function of temperature and time. The left-hand panel shows the variation of mol% Mo in the glass when Na_2MoO_4 and frit are heat treated. The central panel shows the variation of mol% Mo in the glass when the complex calcine C20MoTT and frit are heat treated. The right-hand panel shows the variation of mol% Al in the glass when the complex calcine C20MoTT and frit are heat treated. In all cases, the horizontal dashed line represents the bulk composition of the relevant system (*i.e.* an upper limit assuming complete dissolution). The solid lines are fitted to the data using equation 2, as discussed in the text.

Figure 7. Calculated variation of the moles of B^{IV} as a function of the moles of added Al^{VI}. Details of the calculations are provided in the text.

Figure 8. Schematic illustration of the effects of adding $NaAl_6O_{9.5}$ and Na_2MoO_4 to a borosilicate matrix. As discussed in the text, the Mo is incorporated in Na-rich depolymerized regions of the melt structure, while the addition of $NaAl_6O_{9.5}$ leads to transformation of B^{IV} to B^{III} and most probably polymerization of the silicate network.

Figure 9. Variation of average liquid composition as a function of time for dissolution of a sphere. The fine lines are the results of a theoretical calculation made assuming dissolution of a sphere in a finite medium that becomes saturated at infinite time (average and the envelope of associated rms). The thick red line is an example of the empirical function used here fitted to the theoretical data. More details can be found in the main text.

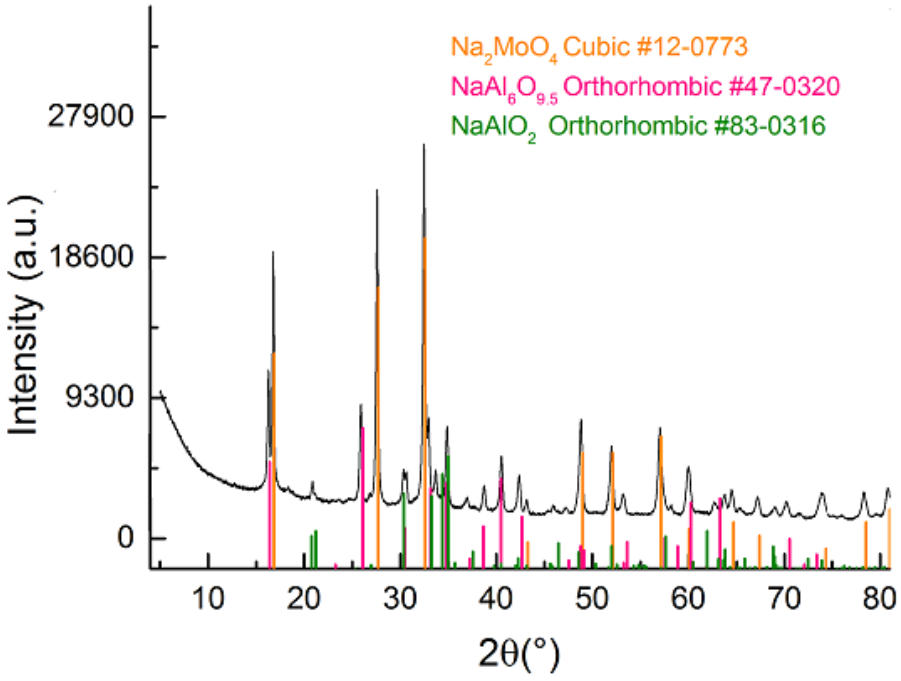
Figure 10. Variation of the natural logarithm of the atom fraction of Mo at saturation as a function of inverse temperature. Open symbols are from the experiments using Na_2MoO_4 and the filled symbols are from experiments using the more complex calcine C20MoTT.

Figure 11. Variation of the natural logarithm of the characteristic time-scale of equilibration as a function of inverse temperature. Circles are data for Mo and squares are data for Al. All experiments involved dissolution of the calcine C20MoTT.

Figure 12. Maximum grain size for complete dissolution as a function of initial heating rate to 1150°C and the subsequent time spent at 1150°C.

Annexes

Figure 1.



Annexes

Figure 2.

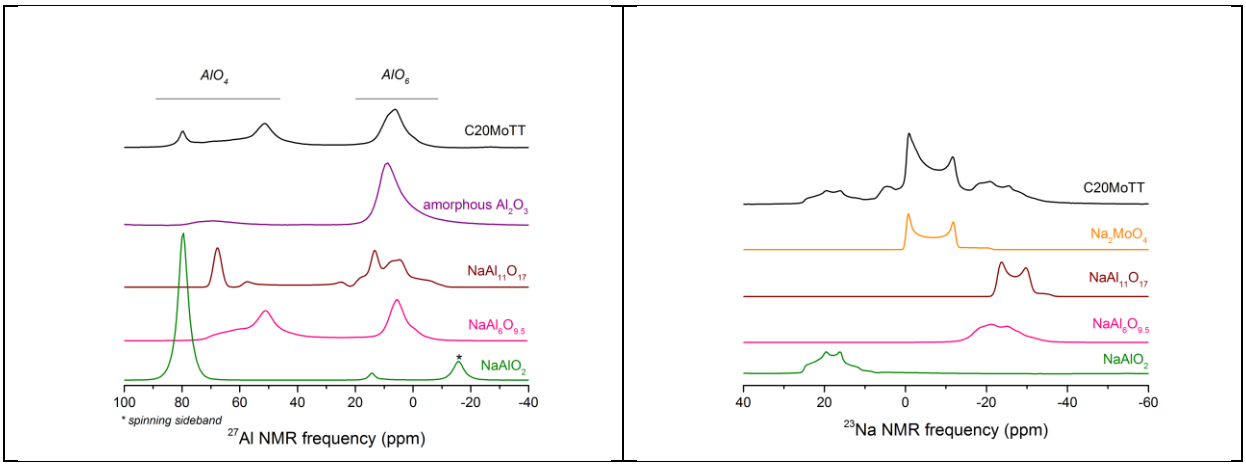
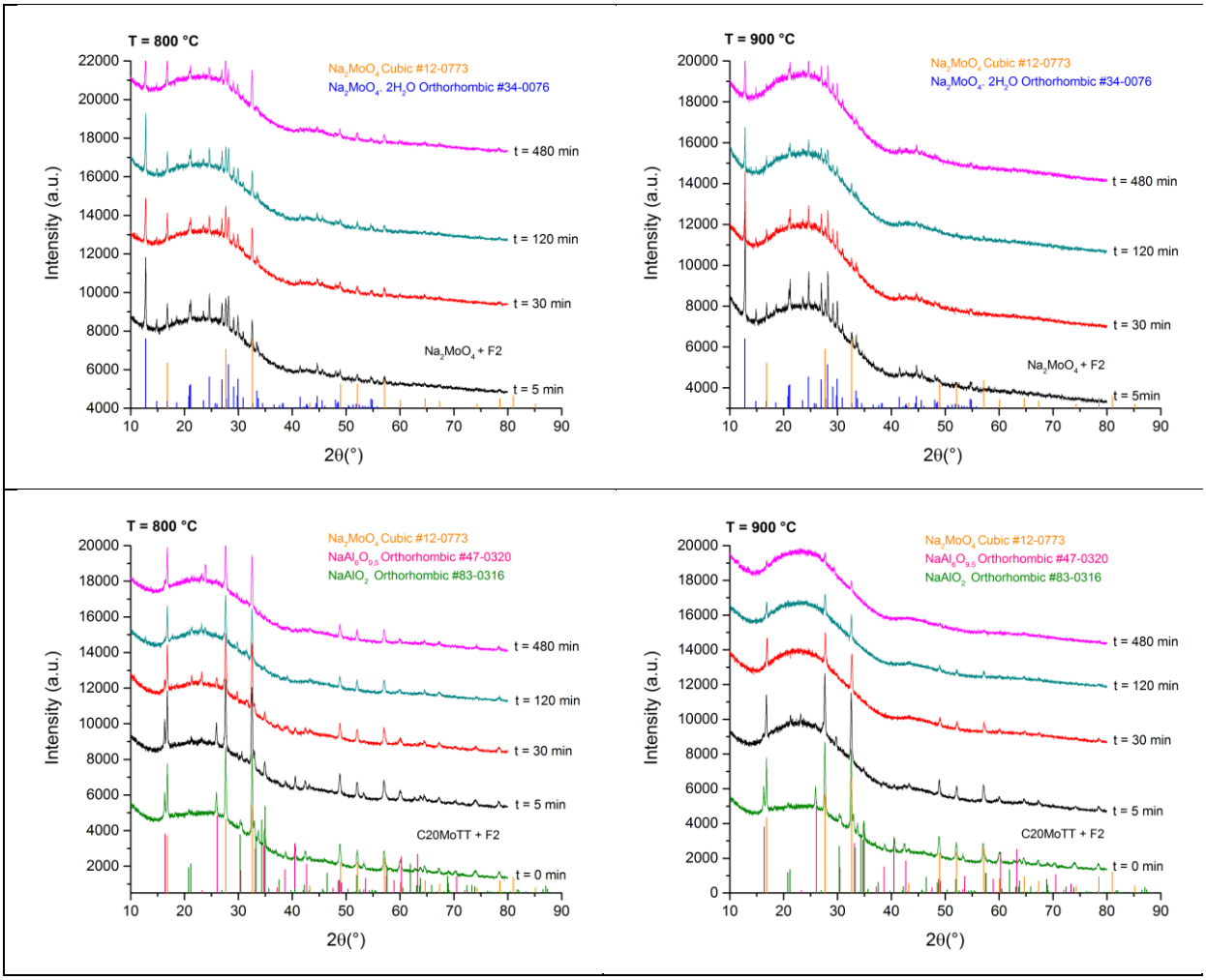


Figure 3.


T = 800 °C
Na2MoO4 Cubic #12-0773
Na2MoO4. 2H2O Orthorhombic #34-0076
t = 480 min
t = 120 min
t = 30 min
Na2MoO4 + F2
t = 5 min
Intensity (a.u.)
2θ(°)
T = 900 °C
Na2MoO4 Cubic #12-0773
Na2MoO4. 2H2O Orthorhombic #34-0076
t = 480 min
t = 120 min
t = 30 min
Na2MoO4 + F2
t = 5min
Intensity (a.u.)
2θ(°)
T = 800 °C
Na2MoO4 Cubic #12-0773
NaAl5O8 Orthorhombic #47-0320
NaAlO2 Orthorhombic #83-0316
t = 480 min
t = 120 min
t = 30 min
t = 5 min
C20MoTT + F2
t = 0 min
Intensity (a.u.)
2θ(°)
T = 900 °C
Na2MoO4 Cubic #12-0773
NaAl5O8 Orthorhombic #47-0320
NaAlO2 Orthorhombic #83-0316
t = 480 min
t = 120 min
t = 30 min
t = 5 min
C20MoTT + F2
t = 0 min
Intensity (a.u.)
2θ(°)

Annexes

Figure 4.

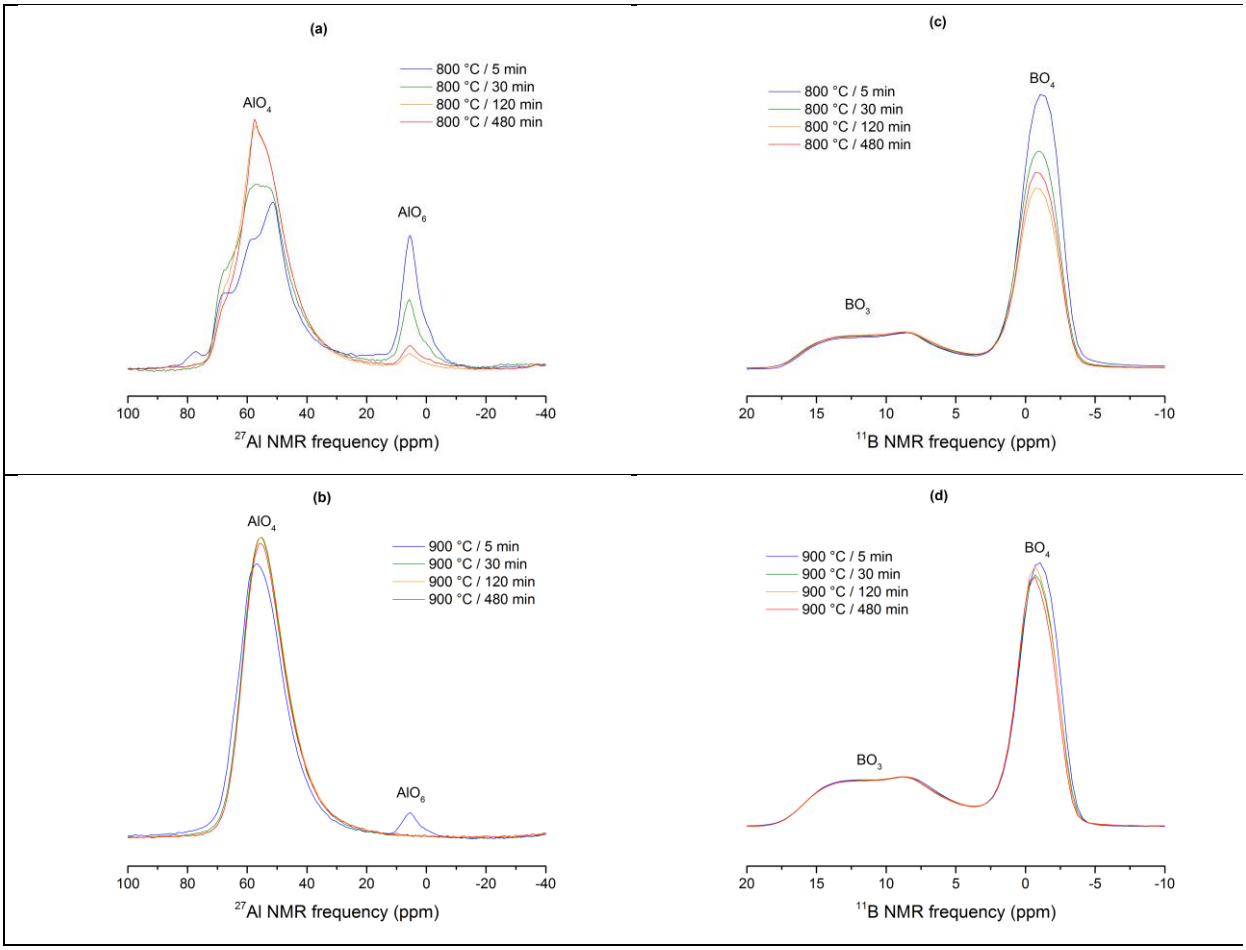
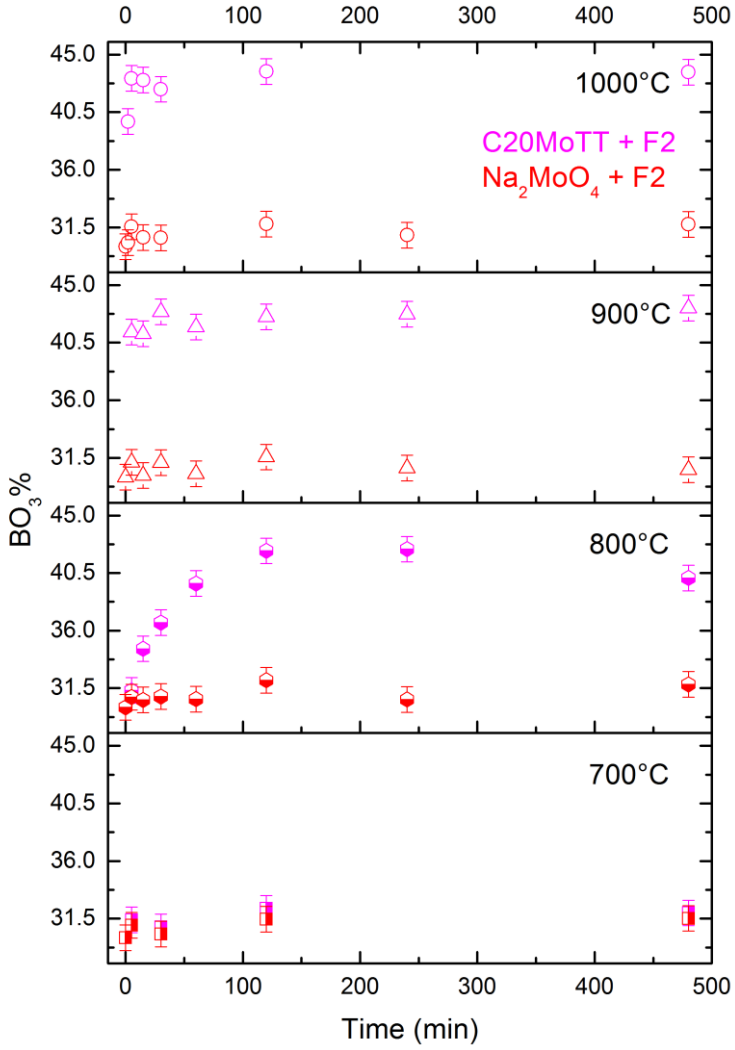


Figure 5.


1000°C
C20MoTT + F2
Na2MoO4 + F2
900°C
800°C
700°C
BO3 %
Time (min)
0
100
200
300
400
500
45.0
40.5
36.0
31.5

Annexes

Figure 6.

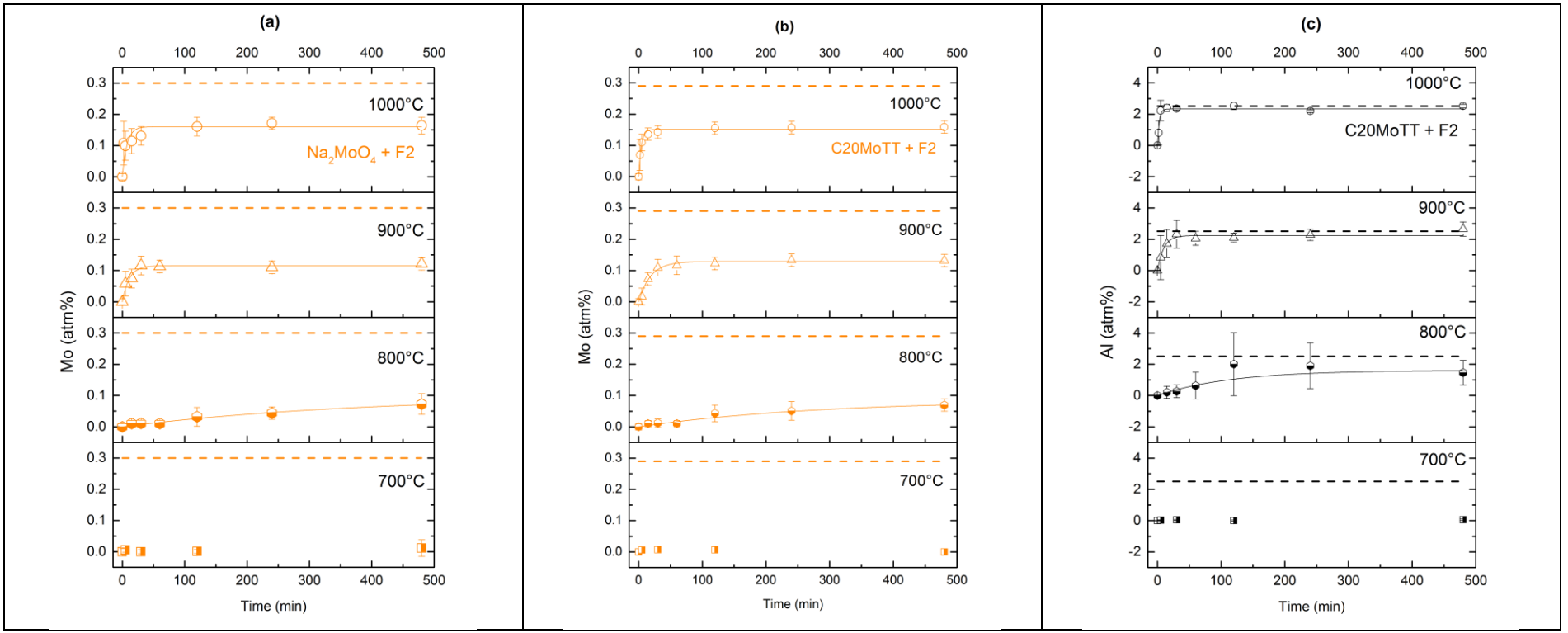


Figure 7.

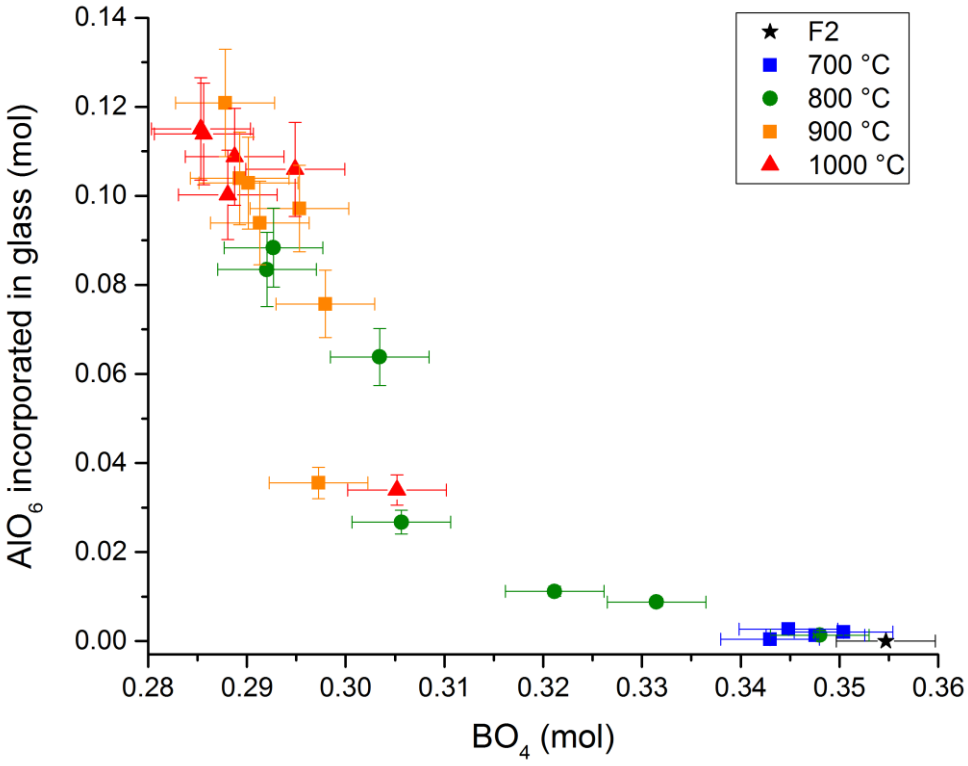

F2
700 °C
800 °C
900 °C
1000 °C
AlO6 incorporated in glass (mol)
BO4 (mol)
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
0.28
0.29
0.30
0.31
0.32
0.33
0.34
0.35
0.36

Figure 8.

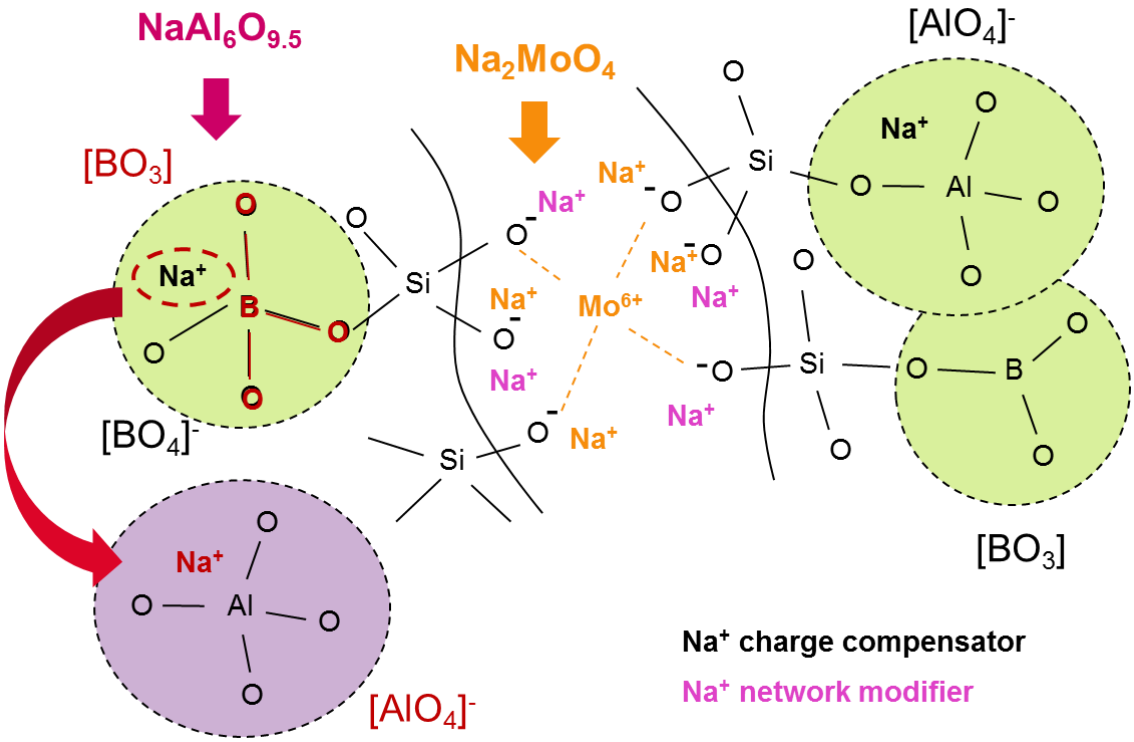

NaAl6O9.5
Na2MoO4
[AlO4]-
[BO3]
[BO4]-
[AlO4]-
[BO3]
Na+ charge compensator
Na+ network modifier

Figure 9.

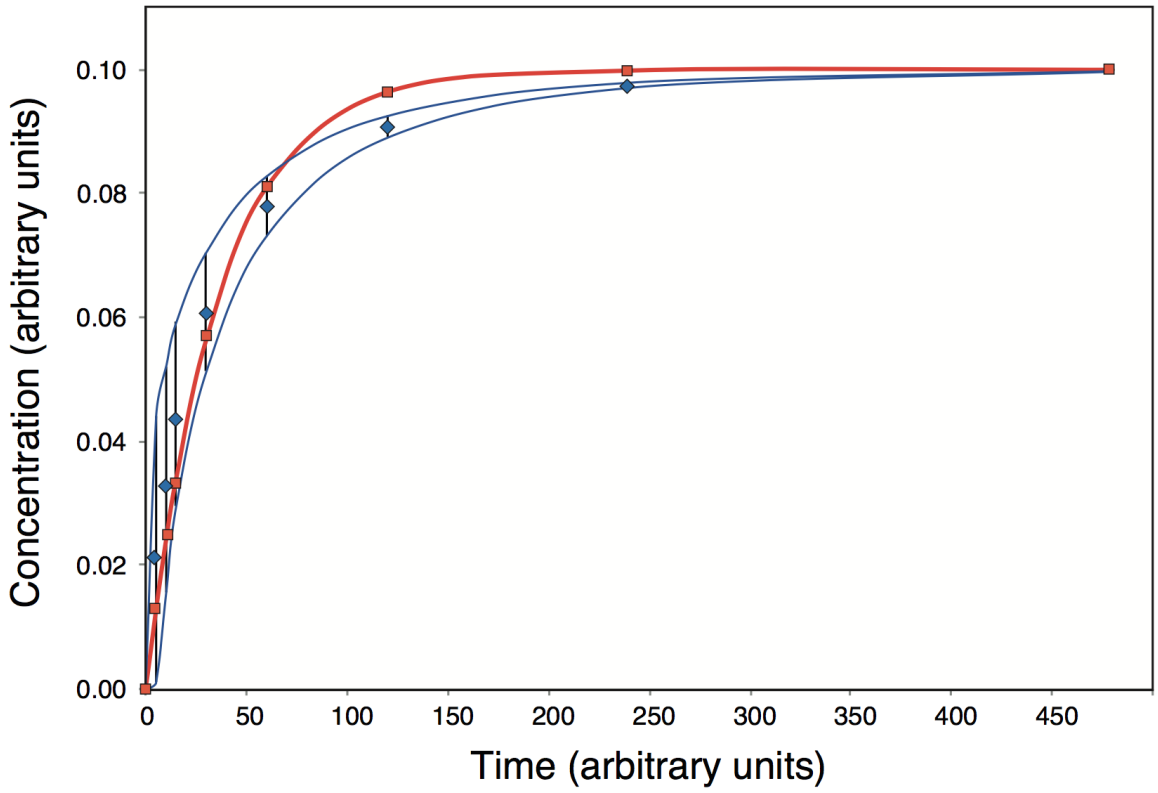

Concentration (arbitrary units)
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
Time (arbitrary units)

Figure 10.

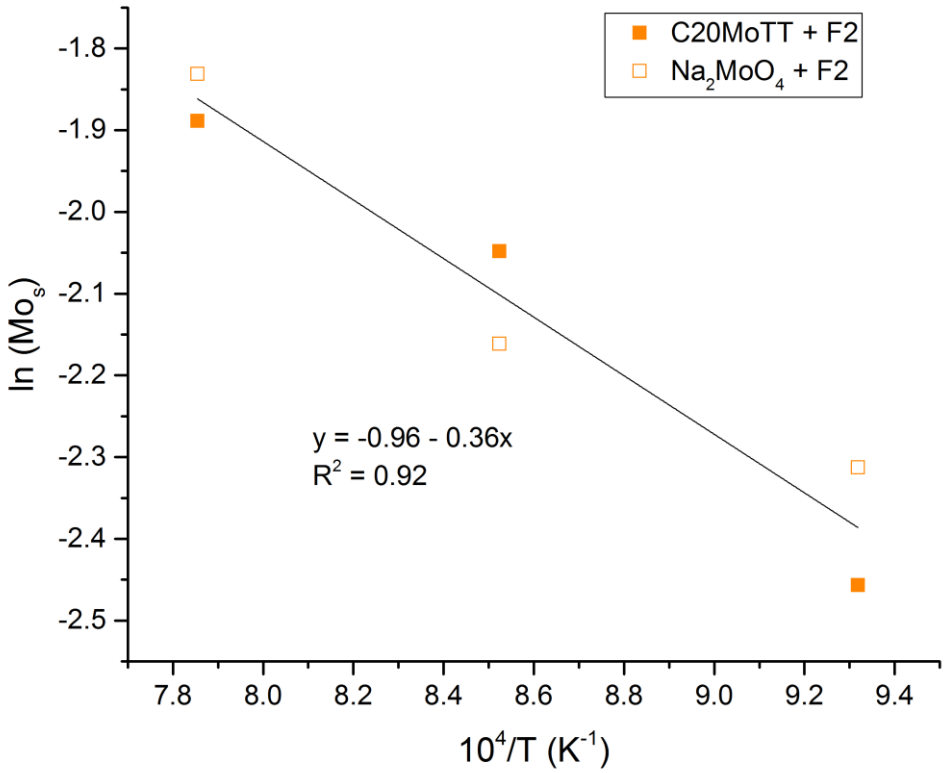

C20MoTT + F2
Na2MoO4 + F2
y = -0.96 - 0.36x
R2 = 0.92
ln (Mos)
10^4/T (K^-1)
-1.8
-1.9
-2.0
-2.1
-2.2
-2.3
-2.4
-2.5
7.8
8.0
8.2
8.4
8.6
8.8
9.0
9.2
9.4

Figure 11.

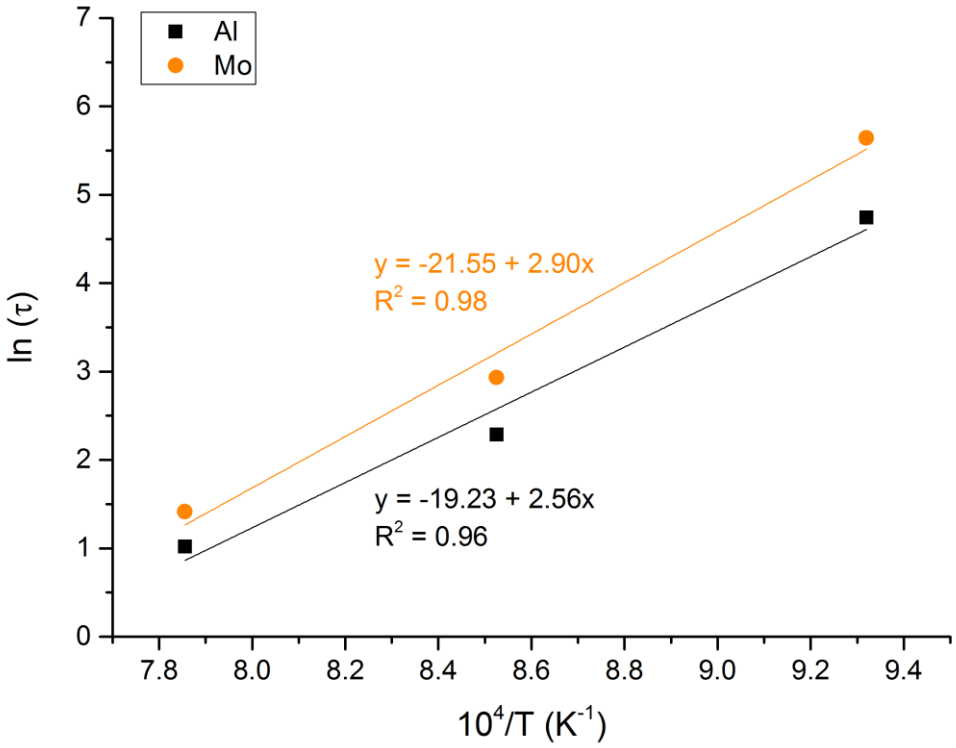
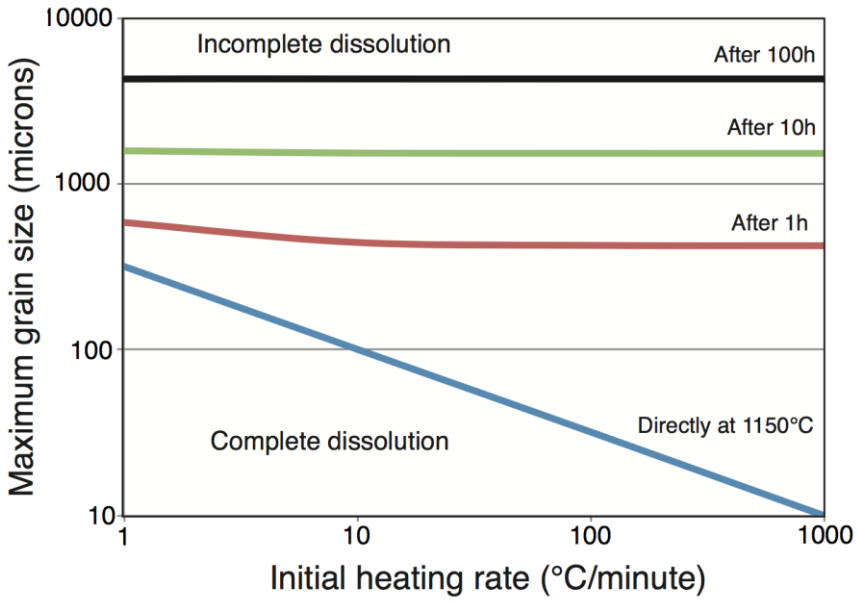

Al
Mo
y = -21.55 + 2.90x
R2 = 0.98
y = -19.23 + 2.56x
R2 = 0.96
ln (τ)
10^4/T (K^-1)
0
1
2
3
4
5
6
7
7.8
8.0
8.2
8.4
8.6
8.8
9.0
9.2
9.4

Figure 12.


10000
1000
100
10
Maximum grain size (microns)
Incomplete dissolution
After 100h
After 10h
After 1h
Directly at 1150°C
Complete dissolution
1
10
100
1000
Initial heating rate (°C/minute)

Etude de la réactivité chimique entre les précurseurs lors de l'élaboration
de verres nucléaires enrichis en molybdène

Les verres nucléaires sont synthétisés par réactions chimiques à haute température entre un précurseur vitreux (fritte de verre) et un déchet calciné (calcinat) dans un procédé de calcination-vitrification. Le déchet est d'abord séché et dénitré (calcination) avant d'être mélangé à la fritte de verre (vitrification). Une succession de processus physico-chimiques d'imprégnation, diffusion, cristallisation et dissolution, est mise en jeu afin d'intégrer les éléments présents dans le calcinat au sein du réseau vitreux. Ces réactions, dépendantes de la composition des précurseurs et des conditions d'élaboration, doivent être complètes afin d'assurer l'homogénéité du verre et garantir son comportement à long terme. Ce travail a pour objectif de déterminer les réactions chimiques entre les précurseurs et de quantifier les cinétiques réactionnelles afin d'identifier *in fine* les processus responsables de leur limitation. Un système simplifié constitué d'une fritte de verre de type alumino-borosilicate de sodium et d'un calcinat contenant du nitrate de sodium et de l'oxyde d'aluminium (composés majeurs présents dans les calcinats complexes) est complexifié progressivement afin de déterminer l'influence des éléments de faible solubilité, présents initialement dans les solutions de produits de fission à vitrifier. Les cas des oxydes de molybdène et de néodyme sont en particulier étudiés. Les conditions de formation (temps, température) des phases cristallines de type molybdates (sodium, calcium) et aluminates (sodium, néodyme) ainsi que leur domaine de stabilité dans les calcinats sont déterminés. Les cinétiques de dissolution de ces phases dans la fritte de verre sont modélisées. Il est montré que la dissolution du molybdène, mis en évidence sous forme Na_2MoO_4, est contrôlée d'une part par la solubilité thermodynamique du MoO_3 dans le verre, indépendamment de la dissolution des aluminates de sodium. D'autre part, les cinétiques de dissolution de Na_2MoO_4 et des aluminates présentent un comportement arrhénien avec la température dont les valeurs des énergies d'activation sont proches de celles de la viscosité du verre. Ces travaux décrivent également les mécanismes de formation d'intermédiaires réactionnels à l'origine de la cristallisation de la « yellow phase » (riche en oxydes de molybdène, d'alcalins et d'alcalinoterreux) pouvant se former dans des verres plus complexes.

Mots clés : réactivité chimique, verre, calcinat, dissolution, molybdène

---

Chemical reactivity during molybdenum-rich nuclear glass synthesis

Nuclear waste glasses are produced by chemical reactions between a solid waste (calcine) and a glassy precursor (glass frit) through a high-temperature vitrification process. The waste is first dried and calcined (to lose water and nitrogen respectively), then mixed with the glass frit. A succession of physicochemical processes of impregnation, diffusion, crystallization and dissolution is involved in order to incorporate the radioactive elements within the glassy network. These reactions, which are dependent on the precursor composition and the synthesis conditions, must be complete to ensure the homogeneity of the glass and to guarantee its long-term behavior. The aim of this work is to determine the chemical reactions between the precursors and to quantify the reaction kinetics in order to identify the processes responsible for their limitation. A simplified system consisting of a sodium-aluminum borosilicate glass frit and a calcine containing sodium nitrate and aluminum oxide (the principal oxides present in complex calcines) is progressively complexified to determine the influence of low solubility elements initially present in the fission product solutions to be vitrified. The cases of molybdenum and neodymium oxides are the focus of attention. The formation conditions (time, temperature) of crystalline molybdates (sodium, calcium) and aluminates (sodium, neodymium) and their range of stability in the calcines are determined. The dissolution kinetics of these phases in the glass frit is modeled. It is shown that the dissolution of molybdenum, as Na_2MoO_4, is controlled by the thermodynamic solubility of MoO_3 in the glass. It is independent of the sodium aluminate dissolution. For both, Na_2MoO_4 and sodium aluminates, dissolution reactions present an Arrhenian behaviour and the activation energies are close to that of the viscous flow. This work also describes the formation mechanisms of intermediate phases which can lead to the crystallization of the "yellow phase" (enriched in molybdenum, alkali and alkaline-earth oxides) that can form in more complex glasses.

Key-words: Chemical reactivity, glass, calcine, dissolution, molybdenum