

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
Département Génie Des Matériaux

Mémoire



En vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux
Option : Physique et Mécanique des Matériaux

THEME

Optimisation des conditions de synthèse d'une vitrocéramique nucléaire, contenant une phase cristalline riche en zirconium, obtenue à partir d'un verre de base aluminosilicate de type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2$.

Réalisé par :

Mme Moudir Dalila EP Kitous

Devant le jury :

Mr. BEZZAZI Boudjmaa	Professeur	UMBB	Président
Mr. BENMOUNAH Abdelbaki	Professeur	UMBB	Promoteur
Mme. KAMEL Nour el Hayat	Maître de Recherche A	CRNA	Co-Promotrice
Mr. Mellah Abd El Hamid	Directeur de Recherche	CRNA	Examineur
Mr. Boumecheda Khaled	Professeur	UMBB	Examineur

ملخص

يعتبر الخزف الزجاجي احد المواد الرائدة في تخزين واحتواء النفايات المشعة لاحتوائها على بلورات بإمكانها إدماج العناصر المشعة السامة ولهذا السبب يمثل الخزف الزجاجي حماية مزدوجة في احتواء النشاط الإشعاعي .

خلال هذه الدراسة اتبعنا طريقة الانصهار غير المباشر لدرجة حرارة 1350 د.م ثم بعدها تأتي مرحلة التخزيف يتميز أكسيد الزركونيوم بألفته مع بعض العناصر المشعة السامة مثل الاكتينيدات ونواتج الانشطار.

المادة الأساس عبارة عن زجاج من نوع سيليكات الالومينيوم غني بالزركونيوم .تستعمل الاكتينيدات مثل السيريوم و النيوديم لمحاكاة العناصر المشعة

قمنا خلال هذه الدراسة بتمثيل عاملين أساسيين ألا وهما كمية الزركونيوم المستعملة ودرجة حرارة التخزيف

سيتم كذلك تحديد الخصائص الهيكلية الدقيقة وكذا الفيزيائية بواسطة تقنيات التحليل انكسار الأشعة السينية و المسح بواسطة المجهر الالكتروني

Résumé

Les vitrocéramiques, matériaux de confinement des déchets radioactifs, contiennent des cristaux, qui peuvent renfermer des radioisotopes toxiques. Ces matériaux constituent donc une double protection, dans le confinement de la radioactivité. Dans cette étude, une vitrocéramique riche en cristaux contenant du zirconium (Zr) sera synthétisée par la méthode discontinue de fusion à 1350°C et céramisation. Les oxydes de zirconium ont une affinité pour certains radioisotopes toxiques, tels que les actinides et produits de fission. Le verre de base du matériau est un aluminosilicate riche en Zr. Les lanthanides comme le cérium et le néodyme sont utilisés comme simulateurs des radioisotopes.

Les conditions de synthèse de la vitrocéramique seront optimisées, pour différentes teneurs en ZrO_2 dans le matériau. Les vitrocéramiques obtenues seront caractérisées par leurs propriétés physiques et microstructurales, au moyen de différentes techniques spectroscopiques afin de déterminer la meilleure vitrocéramique dopée au zirconium.

ABSTRACT

The glass-ceramics materials, dedicated for the containment of radioactive waste, contain in their structure crystals sequestering toxic radioisotopes. These materials constitute a double protection in the containment of radioactivity.

In this study, a glass ceramic rich in crystals containing zirconium (Zr) is synthesized by the discontinuous melting method at 1350 °C and crystal growth. Zirconium oxides easily accommodate in their structure many toxic radioisotopes, such as actinides and fission products. The parent glass material is a Zr-rich aluminosilicate. The lanthanides such as cerium and neodymium are used as radioisotopes surrogates.

The materials synthesis parameters are optimized, for different ZrO_2 contents in the material. The obtained glass-ceramics are characterized by their physical and microstructural properties, using various spectroscopic techniques, in order to determine the best Zr-doped glass-ceramic.

Remerciement

Que dieu le tout puissant soit glorifié pour m'avoir donné le courage, la patience et la persistance pour aboutir et mener à terme mon travail.

*Je tiens en premier lieu à remercier la Directrice de ce Mémoire Madame **Kamel Nour El Hayet**, Maître de Recherche A au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour m'avoir permis d'évoluer pendant toute cette période dans un environnement scientifique en profitant d'une grande liberté dans l'orientation de mon travail aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain, je la remercie pour sa disponibilité et son écoute.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur **Abdelbaki Benmounah** du Département de Génie des Matériaux, de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdès pour avoir accepté de m'encadrer et partager avec moi sa grande expérience dans le domaine.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Bazzazi Boudjmaa** qui a suivi avec grande attention le déroulement de ce travail.*

*Je souhaite également remercier toute l'équipe, qui a contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mon travail, je pense particulièrement à Monsieur **Kamel Ziane**, à Monsieur **Rahal Badis**, notre formidable équipe **Fayrouz**, **Yasmina** et **Soumia**, à tout le personnel du Département de Spectrométrie du CRNA,*

Sans oublier Mademoiselle Djemal Fatiha, Madame Boudali Nabila, Mademoiselle Djidji, Rafika de laboratoire à UR-MPE.

Je souhaite également remercier Monsieur Amirouche Saifi, Chef de laboratoire de Microscopie à Balayage de l'université de Tizi-ouzou pour nous avoir ouvert les portes et nous avoir accueillis au sein de son laboratoire.

Je remercie vivement l'ensemble des membres du jury, qui ont accepté de juger et de porter des critiques constructives à mon travail.

Parce qu'ils représentent tant pour moi, et en raison de leurs soutient qui, pour certain d'entre eux dure depuis bien longtemps, je profite pour remercier ma mère et mes sœurs, Taous et Hanane, pour leur écoute, leur bonne humeur, qui m'a permis de surmonter toutes les difficultés rencontrés durant mon parcours.

Parce que je puise en eux et en leurs attentes une grande partie de ma motivation, je tiens à associer tout particulièrement ma fille Aya et son adorable papa Hakim à ce travail.

Je dédie ce travail :

A mon défunt Père, qui m'a toujours encouragé et soutenu dans tous mes projets et particulièrement dans mes études durant toutes ces années, je le remercie pour le soutient et la confiance qu'il m'a témoigné et le regard attentif qu'il n'a cessé de porter à mon travail, je le remercie d'avoir constamment cru en moi et de m'avoir donné les moyens d'accomplir mon travail dans les meilleures conditions, je le remercie pour son soutient et ses encouragements, et ce, depuis ma naissance.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Modèle de dynamique moléculaire d'un verre de silicate alcalin	7
Figure 2: Schéma du procédé de synthèse d'une vitrocéramique	12
Figure 3: Diagramme de phase d'un système binaire.	13
Figure 4 : Formation de la phase cristalline dans un verre parent après un traitement thermique	14
Figure 5: Comparaison de la morphologie d'une vitrocéramique résultant d'un processus de nucléation/croissance avec celle résultant d'une décomposition spinodale .	15
Figure 6: Micrographie MEB typique d'une vitrocéramique nucléaire contenant des cristaux d'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	16
Figure 7 : Représentation schématique d'une balance hydrostatique	18
Figure 8: Schéma de principe de la diffraction de Bragg	20
Figure 9: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	21
Figure 10: Poire d'interaction électron primaire / échantillon.	21
Figure 11: Régime thermique utilisé pour l'élaboration des verres parents	24
Figure 12: Moule de coulée (12.a) et matériaux après coulée (12.b)	24
Figure 13: Traitement thermique utilisé pour la céramisation des verres	25
Figure 14: Morphologie des vitrocéramiques étudiées	28
Figure 15: Densité des matériaux en fonction de leur teneur en ZrO_2	29
Figure 16: Diffractomètre des rayons X philips X'Pert Pro	30
Figure 17: Spectromètre infrarouge FTIR Nicolet 380	33
Figure 18: Spectres FTIR des différentes vitrocéramiques synthétisées	35
Figure 19: Microscope électronique à balayage Philips ESEM XL 30	32
Figure 20: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 1% de ZrO_2	36
Figure 21: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 2.49 % de ZrO_2	36
Figure 22: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 3.50% de ZrO_2	37
Figure 23: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 4.50% de ZrO_2	37
Figure 24: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 5.00 % de ZrO_2	37
Figure 25: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 5.70% de ZrO_2	38
Figure 26: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 6.4 % de ZrO_2	38
Figure 27: Appareil DSC NETZSCH STA 409 PC	39
Figure 28: Diagrammes DSC des vitrocéramiques entre 25 et 1000°C	41
Figure 29 : Diagrammes DSC des vitrocéramiques entre 25 et 1300°C	41
Figure 30: Transformations allotropiques des cristaux de ZrO_2 au cours du réchauffement et du refroidissement	42
Figure 31: Aspects des vitrocéramiques pour différentes teneurs en ZrO_2 , pour les températures T_c de 900, 1010 et 1100 °C.	44
Figure 32: Spectre FTIR des différentes vitrocéramiques synthétisées à $T_c = 900^\circ\text{C}$	48
Figure 33: Spectre FTIR des différentes vitrocéramiques synthétisées à $T_c = 1010^\circ\text{C}$	49
Figure 34: Spectre FTIR des différentes vitrocéramiques synthétisées à $T_c = 1100^\circ\text{C}$	49
Figure 35: Micrographies MEB de la vitrocéramique à 1.00 % de ZrO_2 , à différentes températures T_c	50
Figure 36: Micrographies MEB de la vitrocéramique à 2.49 % de ZrO_2 , à différentes températures T_c	51

Figure 37: Micrographies MEB de la vitrocéramique à 3.50 % de ZrO_2 , à différentes températures T_c	51
Figure 38: Micrographies MEB de la vitrocéramique à 4.50 % de ZrO_2 , à différentes températures T_c	51
Figure 39: Micrographies MEB de la vitrocéramique à 5.00 % de ZrO_2 , à différentes températures T_c	52
Figure 40: Micrographies MEB de la vitrocéramique à 5.70 % de ZrO_2 , à différentes températures T_c	52
Figure 41: Micrographies MEB de la vitrocéramique à 6.40 % de ZrO_2 , à différentes températures T_c	52
Figure 42: Diagrammes DSC des vitrocéramiques élaborées à la température T_c de 900°C	54
Figure 43: Diagrammes DSC des vitrocéramiques élaborées à la température T_c de 1010°C	54
Figure 44: Diagrammes DSC des vitrocéramiques élaborées à la température T_c de 1100°C	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Période radioactive de quelques radionucléides	4
Tableau 2: Solutions de gestion développées pour les différentes catégories de déchets	6
Tableau 3: Exemples de densités de vitrocéramiques, de verres et des produits céramiques traditionnels	18
Tableau 4: Composition des mélanges d'oxydes lors de la synthèse des vitrocéramiques.	26
Tableau 5: Composition du verre parent et des vitrocéramiques étudiées pour 40 g (m. %)	27
Tableau 6: Densité par immersion des vitrocéramiques à différentes teneurs en ZrO_2	29
Tableau 7: Identification des phases cristallines des vitrocéramiques à différentes teneurs en ZrO_2	37
Tableau 8: Conditions opératoires des analyses DSC	41
Tableau 9: Evolution de la densité des vitrocéramiques en fonction de la teneur en ZrO_2 et de la température de croissance des grains.	46
Tableau 10: Variation de la composition des phases cristallines des vitrocéramiques en fonction de la teneur en ZrO_2 et de T_c	50
Tableau 11: Températures des transformations allotropiques ($^{\circ}\text{C}$) des phases cristallines des matériaux en fonction de la composition et de la température T_c	56

LISTE DES ABREVIATIONS

AIEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique
ANDRA	Agence Nationale Pour la Gestion des Déchets Radioactifs
ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Differential scanning calorimetry
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique français
CEN	Comité Européen de Normalisation
DR	Déchet (s) radioactif (s)
DRX	Diffraction des Rayons X
FMA	Faible et moyenne activité
HA	Haute activité
HAVL	Déchets de Haute Activité à vie longue
MEB	Microscopie électronique à balayage
PF	Produits de fission
T_f	Température de fusion (°C)
T_n	Température de nucléation (°C)
T_g	Température de germination (°C)
T_c	Température de cristallisation (°C)

SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les déchets radioactifs	3
I.1. Définition	3
I.2. Classification des déchets radioactifs	3
I.3. Gestion des déchets radioactifs	4
I.3.1. Le tri des déchets	5
I.3.2. Le traitement et le conditionnement des DR	5
I.3.3. L'entreposage des DR	5
I.3.4. Le stockage définitif des DR	5
II. Matrices de confinement pour les déchets nucléaires	6
II.1. Principe et objectifs du confinement	6
II.2. Les différents types de matériaux de confinement	6
II.2.1. Les verres nucléaires	6
II.2.2. Les céramiques de confinement	8
II.2.2.1. Les zirconolites	8
II.2.2.2. Les apatites	9
II.2.2.3. Les pyrochlores	10
II.2.2.4. La hollandite	10
II.2.2.5. La pérovskite	10
II.2.2.6. Les phosphates de lanthanides	10
II.2.3. Les vitrocéramiques	11
II.2.3.1. Historique et définition	11
a) Historique	11
b) Définition	11

II.2.3.2. Méthodes de synthèse des vitrocéramiques	12
a) La dévitrification contrôlée des verres	13
➤ Le processus de nucléation – croissance	14
➤ Le processus de dévitrification spinodale	15
b) La synthèse par chimie douce ou sol-gel	16
II.2.3.3. Les vitrocéramiques comme matrices spécifiques de confinement	17
III. Caractérisation physique et microstructurale des vitrocéramiques	17
III.1. La densité	19
III.2. Propriétés microstructurales	19
III.2.1. Diffraction des rayons X	20
III.2.2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	20
III.2.3. Microscopie électronique à balayage	22
III.2.4. Calorimétrie à balayage différentiel	

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Synthèse des vitrocéramiques	
II.1.1. Fusion des mélanges de poudres	23
II.1.2. La nucléation	25
II.1.3. La croissance des grains	28
II.2. Caractérisation des vitrocéramiques	28
II.2.1. Caractérisations physiques	28
II.2.1.1. Morphologie des matériaux	28
II.2.1.2. Densité des matériaux	28
a) Mode opératoire	28
b) Résultats et discussion	30
II.2.2. Caractérisations microstructurales	30
II. 2.2.1. Identification des phases cristallines dans les matériaux	30
a) Mode opératoire	36
b) Résultats et discussion	37
II. 2.2.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	38
a) Mode opératoire	38
b) Résultats et discussion	38
II. 2.2.3. Observation par microscopie électronique à balayage	38
a) Mode opératoire	41
b) Résultats et discussion	41
II. 2.2.4. Analyse par calorimétrie à balayage différentiel	42
a) Mode opératoire	
b) Résultats et discussion	

II.3. Etude de l'évolution des propriétés de base des vitrocéramiques en fonction de la température de cristallisation	44
II.3. 1. Caractérisations physique	44
II.3. 1. 1. Morphologie et aspect	44
II.3. 1. 2. Densité	46
II.3.2. Caractérisations microstructurales	46
II.3.2.1. Identification des phases cristallines dans les matériaux	46
II.3.2.2. Analyse par spectroscopie FTIR	51
II.3.2.3. Observation par microscopie électronique à balayage	53
II.3.2.4. Analyse par calorimétrie à balayage différentiel	56
CONCLUSION GENERALE	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61
ANNEXE I	
ANNEXE II	

Introduction Générale

L'électricité d'origine nucléaire représente actuellement près de 80 % de la production mondiale.

Cette industrie génère cependant des déchets radioactifs qu'il faut gérer de manière sûre et fiable.

Les barreaux de combustible d'oxyde d'uranium, utilisés dans les centrales nucléaires, produisent divers déchets radioactifs, dont certains sont de haute activité, comme les produits de fission et les actinides mineurs.

La stratégie actuellement adoptée pour traiter les barreaux de combustible usagé consiste à en extraire l'uranium et les autres actinides, énergétiquement valorisables.

En effet, les actinides mineurs bien que présents en faible quantité (environ 0.07 % de la masse du combustible usagé), représentent la contribution la plus importante à la radiotoxicité de l'ensemble des déchets; leur durée de vie allant au-delà de 500 ans [1].

Les autres éléments constitutifs des barreaux de combustible sont considérés comme des déchets ultimes, qu'il faut confiner dans une matrice solide présentant d'excellentes propriétés physico-chimiques et nucléaires, comme la tenue à la lixiviation et à l'auto-irradiation. Cette matrice a pour principale fonction de retarder et de limiter, le plus possible, le passage et la dispersion des éléments radiotoxiques dans la biosphère.

La solution industrielle adoptée actuellement pour le confinement des éléments radiotoxiques, contenus dans les déchets nucléaires, consiste à confiner l'ensemble des radionucléides, par dissolution dans un verre à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. C'est le cas du verre nucléaire R7T7 de confinement produit à La Hague en France [2]. Ce type de confinement n'est pas spécifique.

Pour le confinement spécifique des radio-isotopes, plusieurs procédés existent afin d'isoler les radionucléides à vie longue (période ≥ 30 ans) des autres éléments à durée de vie plus courte présents dans le combustible usagé, par séparation poussée à partir des solutions de déchets [3].

Cependant, de nombreuses recherches sont actuellement en cours, afin de trouver des procédés industrialisables, pour confiner les radionucléides séparés dans des matrices spécifiques.

Le développement de matrices de confinement spécifiques, c'est à dire destinées à confiner des radionucléides particuliers, est un axe de recherche important.

Différents types de matrices de confinement ont été envisagées, et plus particulièrement pour confiner les actinides mineurs et les produits de fission (lanthanides), comme les céramiques, telles que les zirconotitanates (zirconolite), les zirconates (zircon, zircone stabilisée), et les phosphates (apatite, monazite) [4, 5].

Les méthodes d'élaboration des céramiques envisagées à ce jour, sont généralement assez lourdes (broyage, pressage, frittage) et des phases parasites, cristallines ou vitreuses, de faible durabilité chimique peuvent se former au niveau des joints de grains.

Les matrices vitrocéramiques sont également très étudiées. Elles sont constituées de cristaux répartis de façon homogène au sein d'une matrice vitreuse, et présentent des performances accrues, par rapport aux verres aluminoborosilicatés.

Les travaux ayant trait à ce type de matrices sont peu nombreux, et concernent essentiellement le confinement de la totalité des radionucléides présents dans les déchets (matrices non spécifiques). On peut cependant citer les travaux réalisés par des canadiens dans les années quatre vingt, sur

des vitrocéramiques aluminosilicatées dont la phase cristalline majoritaire est la titanite CaTiSiO_5 , incorporant préférentiellement les actinides et les lanthanides [6,7].

La recherche sur les vitrocéramiques de confinement de déchets radioactifs (DR) permet de bénéficier à la fois de la technologie verrière et des propriétés de confinement intéressantes des phases cristallines.

De plus, après traitement de dévitrification partielle, les actinides sont préférentiellement confinés dans la phase cristalline formée au sein du verre, et bénéficient ainsi d'une double barrière de confinement, d'une part par la phase cristalline d'accueil et d'autre part par la phase vitreuse résiduelle servant de matrice d'encapsulation à l'ensemble des cristaux.

Les verres nucléaires de stockage des déchets radioactifs DR connu dans le monde et principalement le R7T7 en France, pose un problème de cristallisation involontaire et indésirable qui se produisent dans les cuves lors du refroidissement pour la mise en conteneurs.

Thermodynamiquement parlant ces cristallisations se font entre la phase vitreuse et la phase cristalline, qui crée des fissurations autour et au dessus de la cuve au moment de la coulée. C'est pour cette raison que la recherche s'est orientée vers la création de vitrocéramiques nucléaires destinées au confinement des déchets radioactifs DR, avec une précipitation voulue et étudiée des phases cristallines, telle que la zirconolite qui a une affinité pour le confinement des actinides mineurs et produits de fission [8].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressé à l'optimisation des conditions de synthèse d'une vitrocéramique nucléaire, contenant une phase cristalline riche en zirconium (Zr), obtenue à partir d'un verre de base aluminosilicate de type $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2$.

Ces matériaux constituent donc, une double protection, dans le confinement de la radioactivité. La méthode de synthèse employée est la méthode discontinue de fusion à 1350°C et céramisation. Les oxydes de zirconium (ZrO_2) ont une affinité pour certains radioisotopes toxiques, tels que les actinides et produits de fission. Le verre de base du matériau est un aluminosilicate riche en Zr. Les lanthanides comme le cérium (Ce) et le néodyme (Nd) sont utilisés comme simulateurs des radioisotopes.

Les conditions de synthèse de la vitrocéramique ont été optimisées, pour différentes teneurs en ZrO_2 dans le matériau. Les vitrocéramiques obtenues seront caractérisées par leurs propriétés physiques, et microstructurales, au moyen de différentes techniques spectroscopiques afin de déterminer la meilleure vitrocéramique dopée au zirconium.

Ce mémoire de magister est structuré comme suit :

Le premier chapitre est un rappel bibliographique portant sur les déchets radioactifs (DR), les matériaux de confinement des déchets radioactifs et les méthodes de synthèse des vitrocéramiques. Nous avons décrit en particulier la méthode de synthèse employée.

Puis, nous avons décrit les méthodes de caractérisation utilisées, pour la mesure des densités, et pour l'analyse microstructurale.

Le second chapitre de ce mémoire comprend la description de la synthèse réalisée et les modes opératoires employés, aussi bien pour la synthèse des matériaux que pour leurs caractérisations.

Enfin, le troisième chapitre est une conclusion générale du travail réalisé.

Chapitre I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les déchets radioactifs

I.1. Définition

L'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) définit un déchet radioactif comme toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissible dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle [9].

Une substance radioactive est une substance qui contient des radionucléides, naturels ou artificiels, dont l'activité ou la concentration justifie un contrôle de radioprotection [10].

Les déchets radioactifs ultimes sont des déchets qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable, ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux [11].

Les radionucléides contenus dans les déchets radioactifs peuvent être d'origine artificielle, comme le césium 137, ou naturel, comme le radium 226.

Les caractéristiques nucléaires des déchets sont :

- Le type de radionucléides qu'ils contiennent et le type de rayonnement qu'ils émettent (alpha, bêta, gamma),
- Leur activité : c'est le nombre de noyaux d'atomes qui se désintègrent spontanément par unité de temps. Elle s'exprime en Becquerels,
- La période radioactive : c'est le temps nécessaire pour que l'activité d'un radionucléide dans un échantillon diminue de moitié.

Les déchets radioactifs proviennent pour l'essentiel de l'industrie nucléaire. Pour le reste, ils sont issus de l'utilisation d'éléments radioactifs dans les hôpitaux, les universités et certaines industries non nucléaires, ainsi que dans des activités liées à la défense et à l'armement [11].

I.2. Classification des déchets radioactifs

On classe les déchets radioactifs selon leur activité et la « période radioactive » des radionucléides qu'ils contiennent. Le niveau de radioactivité détermine l'importance des protections à mettre en place.

Selon des critères internationalement reconnus (AIEA), la classification des DR comporte les catégories suivantes:

- Les déchets "**exempts de contrôle**" ont une activité si faible qu'ils ne nécessitent pas de traitement différent des déchets ordinaires.
- Les déchets de "**faible et moyenne activité (FMA)**" regroupent des éléments comme le papier, les vêtements et le matériel de laboratoire, utilisés pour manipuler les substances radioactives. Ils concernent aussi les sols contaminés, les matériaux de construction, les substances actives utilisées pour le traitement des effluents liquides et gazeux avant leur déversement dans l'environnement, ainsi que les boues accumulées dans les bassins de refroidissement ou le combustible usé est stocké.

Les déchets FMA contenant des radionucléides de courte durée de vie à de très faibles concentrations, sont mis en dépôt final près de la surface. Les déchets FMA contenant des radionucléides de longue durée de vie sont mis en dépôt final en couches géologiques profondes comme ceux de haute activité.

- Les déchets de "**haute activité (HA)** " comprennent le combustible usé issu d'un réacteur, considéré comme déchet. Ceux-ci sont vitrifiés en y incorporant des verres borosilicates pour faciliter leur stockage. Les déchets de HA génèrent de grandes quantités de chaleur et doivent être refroidis [13].

Selon l'ANDRA (Agence Nationale des DR de France), on distingue ainsi des déchets de très faible, faible, moyenne ou de haute activité.

Un DR est dit "**à vie longue**" s'il contient en quantité significative des radionucléides dont la période radioactive est supérieure à 31 ans [14].

Le tableau 1 regroupe les différents périodes de certains radionucléides.

Tableau 1 : Période radioactive de quelques radionucléides

Radionucléide	Période
Cobalt 60	5,2 ans
Tritium	12,2 ans
Strontium 90	28,1 ans
Césium 137	30 ans
Américium 241	432 ans
Radium 226	1 600 ans
Carbone 14	5 730 ans
Plutonium 239	24 110 ans
Neptunium 237	2 140 000 ans
Iode 129	15 700 000 ans
Uranium 238	4 470 000 000 ans

I.3. Gestion des déchets radioactifs

Les déchets radioactifs présentent une diversité importante selon leur forme physique et chimique, leur radioactivité et la période des radionucléides qu'ils contiennent, mais également selon le volume qu'ils représentent à une échelle industrielle.

Chaque catégorie de déchets est gérée dans une filière particulière, qui comprend une série d'opérations comme le tri, le traitement, le conditionnement, l'entreposage et le stockage.

I.3.1. Le tri des déchets: il permet de séparer les déchets selon leurs caractéristiques notamment la période radioactive des radionucléides qu'ils contiennent. Il a également pour but de séparer les déchets en catégories, que l'on peut compacter, incinérer ou fondre.

I.3.2. Le traitement et le conditionnement des DR: selon leur nature, les déchets subissent des traitements différents, comme: l'incinération, la calcination, la fusion, le compactage, la cimentation, la vitrification, etc. Puis, ils sont conditionnés dans un conteneur. On aboutit ainsi à un paquet appelé « colis » de déchets radioactifs.

I.3.3. L'entreposage des DR: les installations d'entreposage sont conçues pour accueillir les colis de déchets pendant une durée limitée. Le stockage est le stade ultime d'une filière et suppose le dépôt définitif des colis ou, du moins, l'absence d'intention de les reprendre. Cela signifie naturellement que les dispositions retenues garantissent la protection de l'homme et de l'environnement aussi bien à court qu'à très long terme [14].

I.3.4. Le stockage définitif des DR : La principale solution envisagée pour le stockage définitif des DR est le stockage en couche géologique profonde. Il est aujourd'hui considéré par la plupart des pays concernés comme la solution de référence pour la gestion définitive des déchets à vie longue, de moyenne ou haute activité.

Il consiste à placer les colis dans un environnement stable sur des échelles de temps géologiques et ainsi de s'affranchir de la surveillance humaine, qui est impossible de garantir sur de si longues périodes.

Le principe du stockage en formation géologique profonde repose sur un concept multi-barrière: le colis dans lequel est présent le radionucléide constitue la première barrière. Vient ensuite la barrière ouvragée, faite de matériaux rapportés (argiles compactées, bétons, etc.). Enfin, la roche mère constitue la troisième barrière ou barrière géologique. Le rôle de ces trois barrières est de retarder l'arrivée de l'eau, de retenir les radioéléments, afin qu'ils n'intègrent pas la biosphère et aussi d'éviter toute intrusion humaine ou animale, accidentelle ou volontaire [16].

Ce thème de recherche fait l'objet d'échanges réguliers et relativement intenses au niveau international. Ces échanges visent notamment à faire émerger des principes techniques communs, à organiser un partage d'expérience, mais également à mettre en commun l'effort de recherche.

Le tableau 2 décrit quelques solutions envisagées pour la gestion des DR en fonction de leur catégorie.

Tableau 2 : Solutions de gestion développées par l'ANDRA pour les différentes catégories de DR [15-17]

Période / Activité	Très courte durée de vie	Courte durée de vie	Longue durée de vie
Très faible activité	Gestion par décroissance radioactive	Stockage dédié en surface Filières de recyclage.	
Faible activité		Stockage de surface (centre de stockage de l'Aube) sauf certains déchets traités et certaines sources scellées	Stockage dédié en sub-surface à l'étude
Moyenne activité			Filières à l'étude
Haute activité		Filières à l'étude	

II. Matrices de confinement pour les déchets nucléaires

II.1. Principe et objectifs du confinement

Les matrices de confinement sont des matériaux qui piègent les radionucléides par incorporation et stabilisation à long terme au sein de leur structure. Leur rôle est d'isoler efficacement ces radionucléides de la biosphère pendant plusieurs dizaines de milliers d'années en attendant leur décroissance radioactive.

On peut envisager de confiner soit l'ensemble des déchets ultimes, dans des **verres**, soit certains radionucléides particuliers à longue période, issus d'une séparation poussée, dans des **matrices céramiques ou vitrocéramiques spécifiques** plus durables que les verres.

Ces matrices sont choisies en fonction de leur capacité d'incorporation des déchets dans leur structure, et doivent présenter une excellente durabilité chimique vis-à-vis de l'altération par l'eau, une très bonne stabilité thermique et une excellente résistance à l'auto-irradiation sous l'effet des désintégrations qu'ils subissent (α , β et γ).

II.2. Les différents types de matériaux de confinement

II.2.1. Les verres nucléaires

Si le stockage des déchets de très faible activité ne pose pas de problèmes, celui des autres types de déchets impose une protection de la biosphère, durant des périodes extrêmement longues, c'est-à-dire dépassant 10.000 ans.

C'est la raison pour laquelle on étudie actuellement une solution de stockage en profondeur, soit de 150 à 600 mètres, dans des formations géologiques non sismiques et non sujettes à intrusion d'eau. Les quelques centaines de mètres disposés entre le stockage en profondeur et la surface ne sont là en fait que pour empêcher la migration des produits dangereux, et pour que tout accès, même fortuit, soit impossible [18].

Dès leur arrivée dans le centre de retraitement, les déchets les plus radioactifs, essentiellement les produits de fission, par exemple le strontium et le césium, et les transuraniens, neptunium et américium, mais également les déchets d'activité moyenne, sont aussitôt incorporés dans des matrices en verre. Les produits ainsi vitrifiés sont alors coulés dans des conteneurs étanches en acier inoxydables, entreposés provisoirement dans des puits ventilés.

Le "verre nucléaire" utilisé est essentiellement composé de silice et de bore. Ce matériau possède de nombreuses propriétés. Il dissout tous les oxydes, reste insoluble dans l'eau et inerte au contact des agents physico-chimiques naturels.

En raison d'une part de l'absence de contrainte d'ordre à grande distance et de la multiplicité des sites d'accueil possibles au sein de leur structure, et d'autre part de leur facilité de fabrication (fusion et coulée), les verres d'oxydes apparaissent comme le meilleur type de matrice pour confiner les déchets nucléaires non séparés.

La recherche s'intéresse actuellement à des matrices vitreuses aluminoborosilicatées riches en terres rares, destinées à confiner des déchets très concentrés issus du retraitement du combustible. Des études sont également en cours concernant des déchets contenant des teneurs élevées en molybdène [19].

Un intérêt particulier est porté à l'effet de la composition du verre sur l'incorporation des déchets au sein du réseau vitreux.

La structure des verres d'oxydes repose sur un réseau constitué par l'enchaînement d'unités de base, tétraédriques (SiO_4 , AlO_4 , BO_4 , etc.) ou triangulaires (BO_3). Les oxydes correspondants (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , etc.) sont les oxydes **formateurs** du réseau. Les oxydes **modificateurs**, de type alcalins ou alcalino-terreux, dépolymérisent le réseau vitreux en coupant les liaisons pontantes entre les unités de base, et en introduisant des oxygènes non-pontants. Les cations à force de champ plus élevée, tels les éléments de transition ou les terres rares, dépolymérisent également le réseau vitreux mais se lient fortement aux oxygènes non-pontants, formant des polyèdres de coordination plus ou moins bien définis, dont la charge négative est compensée par les alcalins ou alcalino-terreux. Ce sont les cations **intermédiaires**.

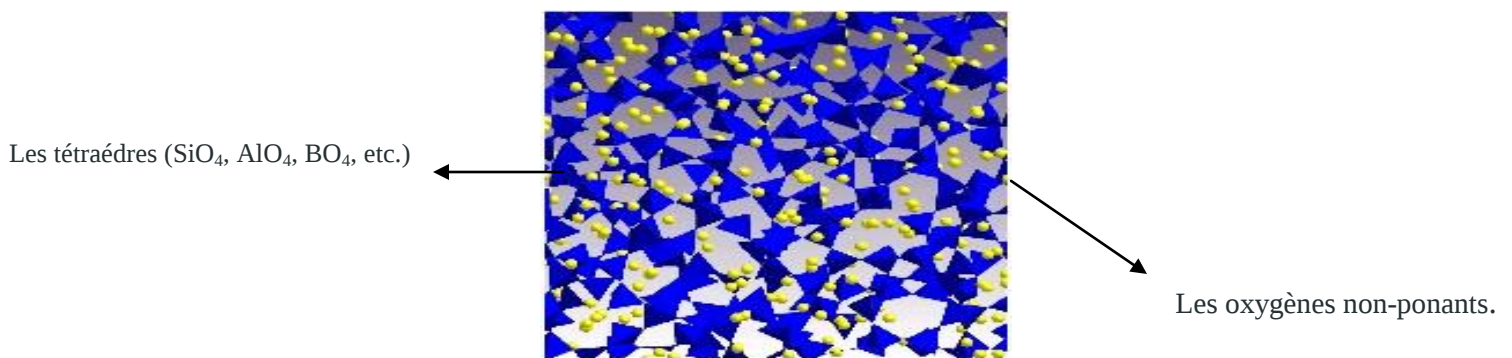


Figure 1: Modèle de dynamique moléculaire d'un verre de silicate alcalin [20].

II.2.2. Les céramiques de confinement

Le choix de ce type de matériau est basé sur des critères dits "d'analogues naturels". C'est-à-dire que l'on a cherché à copier, parmi les roches les plus vieilles, celles qui, depuis leur formation, ont toujours contenu des radioéléments. Les seuls radioéléments qui subsistent sont ceux dont certains isotopes ont des périodes radioactives suffisamment longues.

Il s'agit de l'uranium et du thorium que l'on trouve dans des monazites, des apatites ou des zircons âgés, pour certains d'entre eux, de plus de 2 milliards d'années [21]. Certaines de ces roches appartiennent à la famille des phosphates. Les phosphates de lanthanides sont appelés monazite, et les phosphates de calcium: apatite. Alors que les autres appartiennent à la famille des silicates (silicate de zirconium ou zircon).

Toutes peuvent contenir des fractions d'uranium ou de thorium allant jusqu'à quelques dizaines de pourcent. C'est sur la base de la découverte de ces roches qu'est né le concept des analogues naturels pour le confinement des radio-isotopes.

Les analogues naturels constituent des éléments importants pour la validation des modèles physiques déduits d'expériences en laboratoire. Ils concernent en particulier les géo-matériaux de synthèse (verres, aciers, céramiques, bitumes ou ciments) mais également les formations géologiques impliquées dans le concept de multi-barrière pour le confinement des déchets radioactifs. Ces barrières sont soumises à des paramètres d'altérations variés, de type : thermique, chimique (solutions hyperalcalines), physique (zone endommagée induite), et qui peuvent relever d'échelles temporelles variables, allant de quelques siècles à des millions d'années. On recouvre donc les périodes qui sont exigées par les analyses de sûreté dans le domaine des déchets radioactifs à vie longue, d'ordre millénaire à géologique [22].

Parmi les céramiques, on distingue plusieurs familles chimiques de minéraux. Les plus importantes, de par leurs propriétés de résistance comme matériaux de confinement, sont : les zirconolites, les apatites, les pyrochlores, la hollandite, la perovskite et les phosphates de lanthanides. Ces familles de minéraux sont actuellement très étudiées.

II.2.2.1. Les zirconolites

Les zirconolites ont pour formule chimique générale $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{(3-x)}\text{O}_7$ avec $0.8 < x < 1.35$. Elles permettent 'd'emprisonner' dans leur structure cristalline les lanthanides, le hafnium, et les actinides trivalents (Am, Cm, etc.) mais aussi tétravalents (U, Np, etc.), par remplacement simultané dans les sites du calcium et du zirconium, à l'intérieur de la maille cristalline. La compensation de charge est assurée par l'insertion de cations trivalents tels que l'aluminium dans le site du titane [23].

Le minéral "zirconolite" existe sous cinq variétés allotropiques qui lui confèrent la propriété d'incorporer de nombreux éléments. On distingue les formes cristallines suivantes :

- La zirconolite 2M est monoclinique. Cette structure est constituée d'un empilement de deux couches d'atomes. La première contient les atomes de titane entourés de six atomes d'oxygène, tandis que la seconde est formée par l'alternance d'atomes de calcium et d'un alignement d'atomes de zirconium.
- La zirconolite 4M est monoclinique. Elle présente une structure intermédiaire entre celle de la zirconolite 2M et celle du pyrochlore. C'est-à-dire d'une structure cubique déformée (avec distorsions).

- La zirconolite 3O est orthorhombique.
- La zirconolite 3T est triclinique.
- La zirconolite 6T, est mentionnée dans la littérature, mais sa structure cristalline exacte n'a pas été déterminée, avec exactitude, jusqu'à présent.

II.2.2.2. Les apatites

Les apatites sont une famille de minéraux qui regroupe les composés décrits par la formule chimique générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, où M représente un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc.), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{3-}) et Y un anion monovalent (F^- , OH^- , Cl^- , Br^- , etc.). Elles sont stables thermiquement et résistantes aux dégâts d'irradiations [22]. Les apatites présentent la capacité d'incorporer un grand nombre d'éléments au sein de leur structure cristalline, ce qui permet d'envisager leur utilisation en tant que matrices d'immobilisation de radionucléides à vie longue.

Par exemple, l'iodoapatite est une apatite vanado-phospho-plombeuse étudiée comme matrice potentielle de conditionnement de l'iode radioactif [23].

Les apatites les plus célèbres sont les britholites. Elles ont pour formule générale $Ca_9AnSiO_4(PO_4)_5F_2$, où représente un élément de la famille des actinides qui peut être ou bien le cérium (Ce) ou l'yttrium (Y).

Dans un premier temps, la britholite a été envisagée pour le conditionnement des actinides trivalents. Cependant, des études montrent qu'il est également possible d'y incorporer des actinides tétravalents. L'incorporation des actinides tri- et tétravalents se fait sur le site cristallographique du calcium (Ca) par le biais de substitutions couplées, qui conservent la neutralité de la structure [24].

Selon les teneurs en Ce ou Y contenues dans une britholite, on distingue la britholite-Y et la britholite-Ce. Certains auteurs dénomment ces mêmes minéraux hydroxylbritholite-Ce et hydroxylbritholite-Y [25]. Ces dernières sont des silicates avec une structure d'apatite. Ce sont des fluorapatites monosilicatées. Leur formule générale est $Ca_{4-x}REE_{6+x}(SiO_4)_6O_2$, où REE représentent des éléments de terres rares.

Dans les réacteurs de fission naturels du Gabon, l'apatite se forme par altération hydrothermique à des températures supérieures à 723 K, et incorpore des actinides, à des taux supérieurs à 970 ppm [26]. C'est à partir de cette observation empirique que l'idée d'utiliser des matériaux de la famille des apatites pour le conditionnement des radionucléides est née.

En effet, les géologues ont observé, notamment sur le site naturel d'Oklo au Gabon des apatites, contenant de manière étanche, dans leur réseau cristallin une quantité très élevée d'éléments radioactifs divers. Ces apatites, âgées pour certaines de deux milliards d'années, sont toujours intactes à l'heure actuelle, preuve de leur très grande stabilité dans le temps, même en milieu irradiant. Dans ces minéraux, il se produit le même processus de réaction de désintégration nucléaire, que celui qui se produit dans un réacteur électronucléaire, mais à une échelle beaucoup plus réduite. C'est pour cela, que l'on parle 'des réacteurs naturels d'Oklo' [27].

D'une façon générale, l'apatite apparaît comme un excellent matériau pour le confinement des actinides, mais aussi comme matériau d'enrobage dans les entrepôts de déchets radioactifs.

II.2.2.3. Les pyrochlores

La formule générale des pyrochlores est $A_2B_2O_7$ dans lesquelles A et B correspondent à des sites trivalent et tétravalent (ou divalent et pentavalent). Le pyrochlore peut incorporer les terres rares et les actinides avec des concentrations plus grandes que celles de la zirconolite, dans son cristal, aux emplacements des atomes A et B.

Les pyrochlores peuvent être utilisés purs ou en matériaux composites. Le cas le plus connu est celui de la céramique composite pyrochlore/zirconolite/brannerite, qui a fait l'objet de recherches approfondies afin de confiner un mélange de combustibles oxydes usés, associés à des poisons neutroniques, tels que le hafnium et le gadolinium [28].

II.2.2.4. La hollandite

La formule générale de la hollandite est $A_2B_8O_{16}$ dans laquelle le cation A peut être le césium Cs, le rubidium Rb ou le baryum Ba ; et le cation B peut être le titane Ti, l'aluminium Al ou le fer Fe [29].

La céramique hollandite est utilisée comme matrice de conditionnement du césium.

II.2.2.5. La pérovskite

Le nom pérovskite regroupe les composés chimiques de formule ABO_3 . En géologie, ce nom est réservé au titanate de calcium naturel ; le titanate de strontium à l'état naturel étant quant à lui dénommé taoussite [30]. Les actinides sont incorporés dans la structure de la pérovskite par substitution sur le site du titane.

II.2.2.6. Les phosphates de lanthanides

La monazite appartient à la grande famille chimique de minéraux, dits phosphates de lanthanides. C'est un minéral naturel de formule chimique générale $REEPO_4$, où REE est un élément de terre rare.

Les monazites naturelles existent depuis plusieurs millions d'années. Leur nom vient du grec « monazeis » qui signifie « être seul » par allusion aux cristaux isolés de monazite dans les roches pegmatites. Les monazites solubilisent préférentiellement dans leur structure cristalline, la plupart des éléments légers de terres rares (du lanthane au gadolinium).

Les monazites naturelles peuvent intégrer de grandes quantités de thorium (plusieurs pourcents en poids) dans leur structure, et, dans de plus faibles proportions, de l'uranium (plusieurs milliers de ppm en poids) [31].

La très grande stabilité de la monazite dans les milieux naturels a conduit à envisager son utilisation dans deux domaines différents: en tant que matrice pour le stockage à long terme des actinides, et comme indicateur de probabilité de présence de gisements d'uranium associés aux roches magmatiques.

Plusieurs travaux sont réalisés en Algérie au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, à la Division des Techniques Nucléaires. Des céramiques de confinement et/ou de transmutation ont été synthétisées et caractérisées. On peut citer parmi celles-ci, des zirconiums stabilisés, des britholites, des fluor-apatites, des monazites, des corindons, etc. [32-38].

II.2.3. Les vitrocéramiques

II.2.3.1. Historique et définition

a) Historique

Les vitrocéramiques sont des matériaux relativement modernes en comparaison aux verres et aux monocristaux. Ils ont été découverts par hasard en 1954 par Stookey, chercheur américain de Corning Glass Works [39]

Stookey travaillait sur des verres photosensibles à base de silicate de lithium contenant de faibles quantités de cuivre, d'or, ou d'argent. En chauffant un de ces verres à 900 °C, contre 700 °C habituellement, il observa non pas un verre ramolli, mais un matériau poly-cristallin et opaque: c'était la première vitrocéramique. Elle s'était formée par dévitrification du verre, les cristaux métalliques ayant servis de germes à cette cristallisation.

Depuis leur découverte, les vitrocéramiques ont été étudiées pour leurs propriétés mécaniques, thermomécaniques, puis à partir de 1975, pour leurs propriétés optiques [39].

b) Définition

Les vitrocéramiques sont des matériaux poly-cristallins, constitués d'une phase amorphe, dans laquelle sont réparties des particules cristallisées appelées cristallites.

Au début de leur découverte, seuls les matériaux, dont plus de 50 % du volume était cristallisé étaient appelés "vitrocéramiques" [40].

Mais aujourd'hui, tout matériau amorphe contenant des particules cristallisées est appelé vitrocéramique. La taille de ces cristallites varie entre 5 nm et 200 µm selon la composition et la préparation des vitrocéramiques [40]. Il faut bien noter qu'il n'y a pas de porosité dans ces matériaux, contrairement aux céramiques, issues du frittage.

Les recherches théoriques et appliquées, principalement basées sur la cristallisation contrôlée des verres lors de ces dernières quarante années, ont entraîné une rapide évolution technologique permettant ainsi de rendre ce matériau accessible au plus grand nombre.

En effet, les applications réelles ou envisagées des vitrocéramiques sont aujourd'hui très diversifiées autant dans le domaine passif (plaques de cuisson, miroirs de télescope, etc.) que dans le domaine actif (lasers, ré-émission, etc.).

Le principal avantage des vitrocéramiques par rapport aux céramiques conventionnelles réside dans la possibilité de créer des formes complexes par moulage sans aucune forme d'usinage.

II.2.3.2. Méthodes de synthèse des vitrocéramiques

La tendance à la cristallisation des compositions verrières est étudiée au moyen de traitements thermiques: refroidissement contrôlé de la fonte, ou bien vitrocéramisation par étapes de nucléation et croissance. Les chemins de cristallisation des verres sont mis en relation avec leur composition et leur structure. Par exemple, l'influence de la teneur en oxydes Al_2O_3 ou B_2O_3 sur la nature et la quantité de certaines phases cristallines apparaissant au refroidissement de fontes aluminoborosilicatées, a été mise en évidence et interprétée.

La vitrocéramisation est une méthode originale d'obtention de phases cristallines. Nous nous intéressons à la composition, la structure, la microstructure de ces phases, en fonction du traitement de vitrocéramisation, de la composition et de la structure du verre parent. En effet, la

composition du verre peut permettre de sélectionner des mécanismes de compensation de charge dans les cristaux, et donc leurs propriétés d'accueil vis-à-vis de certains ions (exemple du néodyme dans la zirconolite).

Les températures et durées des paliers de nucléation et croissance contrôlent non seulement la microstructure de la vitrocéramique, mais aussi la structure atomique des phases cristallines (polytype, désordre cationique, défauts).

Comme pour le problème de la structure des verres, les caractérisations s'appuient sur l'utilisation combinée de techniques complémentaires: analyse thermique différentielle (ATD), diffraction à rayon X (DRX), microscope à balayage électronique MEB; microsonde électronique et les spectroscopies optiques.

Les méthodes de synthèse des vitrocéramiques sont nombreuses. Elles peuvent être classées en fonction que la nucléation soit homogène ou hétérogène. Parmi les méthodes connues de synthèse des vitrocéramiques, on peut citer :

a) La dévitrification contrôlée des verres

La synthèse de vitrocéramiques par dévitrification d'un verre stable est la méthode la plus répandue. Elle est illustrée à la Figure 2.

La première étape consiste à synthétiser un verre par fusion de poudres polycristallines, et trempe rapide. Ce verre est ensuite partiellement dévitrifié, c'est-à-dire que certains de ses composés cristallisent, et que le reste du matériau reste à l'état amorphe. Cette dévitrification conduit à la formation d'une vitrocéramique.

Le verre peut être partiellement dévitrifié, soit :

- Par traitement thermique,
- Par irradiation avec un laser pulsé femtoseconde [41, 42],
- Par l'utilisation conjointe d'un laser UV et d'un traitement thermique [43],
- Par irradiation.

La méthode la plus courante, est la dévitrification par traitement thermique.

La dévitrification par irradiation, apparue très récemment, est plus fréquemment étudiée car elle permet de dévitrifier localement un verre pour créer, par exemple, des guides d'onde canaux dans un verre massif.

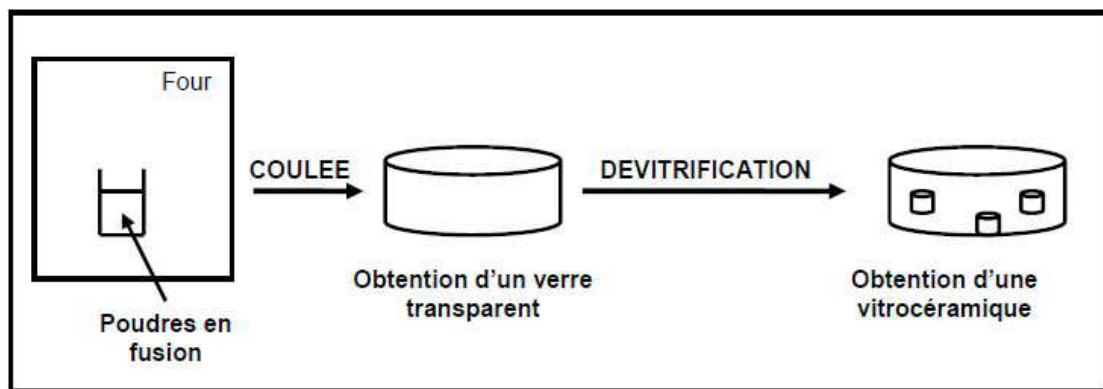


Figure 2: Schéma du procédé de synthèse d'une vitrocéramique [44].

Deux processus conduisent à la cristallisation dans un verre :

- **le processus de nucléation / croissance**
- **le processus de décomposition spinodale**

Pour mieux élucider ces deux processus, nous pouvons faire une analogie avec la démixtion de deux phases liquides A et B d'un système binaire quelconque [45] (**Figure 3**).

Porté à haute température, le système A-B forme un liquide homogène sur toute la plage de composition. En abaissant la température, les composés A et B ne sont plus miscibles (domaine délimité par la courbe rouge). Le système est alors formé de deux phases bien distinctes ; la courbe en trait plein délimite la région d'immiscibilité entre A et B [45].

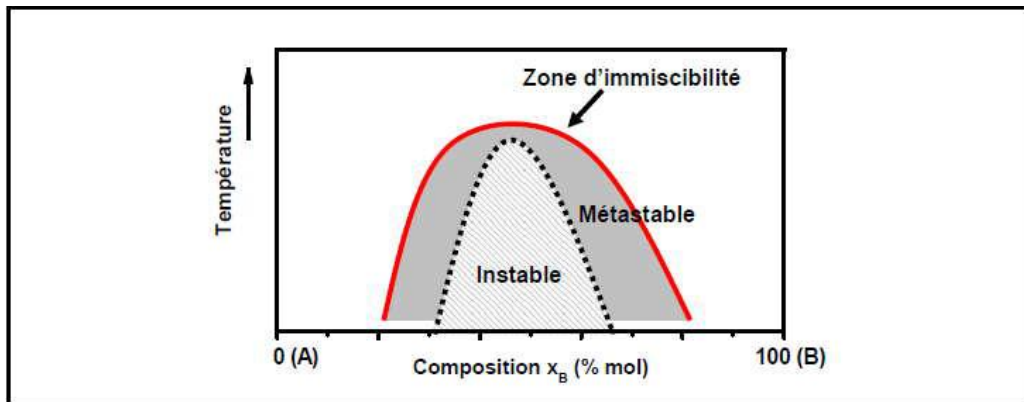


Figure 3: Diagramme de phase d'un système binaire [45].

Pour une vitrocéramique, si le système se trouve dans la région grisée, il est métastable. Sa séparation de phases se fera par mécanisme de nucléation croissance. Par contre, si le système est dans la zone centrale hachurée, son état est instable: deux phases distinctes apparaissent par décomposition spinodale [46].

✓ **Le processus de nucléation / croissance**

Ce processus est le plus fréquemment rencontré dans les verres. Ce processus a lieu par traitements thermiques successifs, qui peuvent être continus ou discontinus (interrompus). (Figure 4). Il comprend deux étapes :

- **La nucléation** : Elle correspond à la formation de germes, appelés aussi nuclei, dont la composition est différente de celle du verre, formant une nouvelle phase. La composition de cette nouvelle phase est constante au cours du processus. La nucléation peut se produire de manière aléatoire dans tout le matériau, elle est alors dite homogène. Mais elle peut aussi être hétérogène, c'est-à-dire avoir lieu à partir de la surface ou autour de centres nucléants, qui sont généralement des impuretés.
- **La croissance** : Au cours de cette étape, les germes stables grossissent au détriment des petits, instables. On parle de mûrissement d'Ostwald [47]. La croissance des germes dépend de la vitesse de diffusion des atomes dans le verre et de la manière dont ils traversent l'interface verre / cristallite [48].

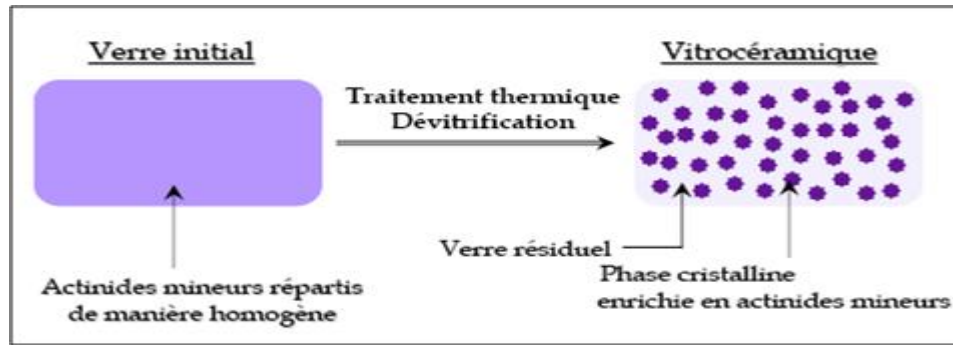


Figure 4 : Formation de la phase cristalline dans un verre parant après un traitement thermique

Il est possible de contrôler les phénomènes de nucléation et croissance, en maîtrisant la composition du verre, ainsi que sa température et sa durée de recuit [48].

Au cours de cette étude, nous avons employé cette méthode de synthèse pour l'ensemble de nos matériaux.

Ce choix est justifié par la facilité de mise en œuvre de cette technique.

Le traitement thermique a fait l'objet d'une optimisation.

✓ **Le processus de dévitrification spinodale**

La dévitrification des verres peut également se faire par décomposition spinodale [49, 50]. Pour minimiser son énergie, le verre modifie légèrement et continûment sa composition, jusqu'à se séparer en deux phases distinctes. Puis, après la séparation de phase, il y a cristallisation spontanée de l'une des deux phases.

La partie cristallisée représente généralement plus de 70 % du volume total du matériau. Elle a généralement une forme dendritique et les cristallites sont inter-connectées [51].

Les deux processus de dévitrification d'un verre sont bien distincts et conduisent à des vitrocéramiques de morphologie différente

La figure 5 illustre la morphologie d'une vitrocéramique résultant d'un processus de nucléation/croissance (5.a) et d'une décomposition spinodale (5.b).

C_0 correspond à la composition du verre initial, C_1 à celle de la phase vitreuse après dévitrification et C_2 à celle des cristallites [44].

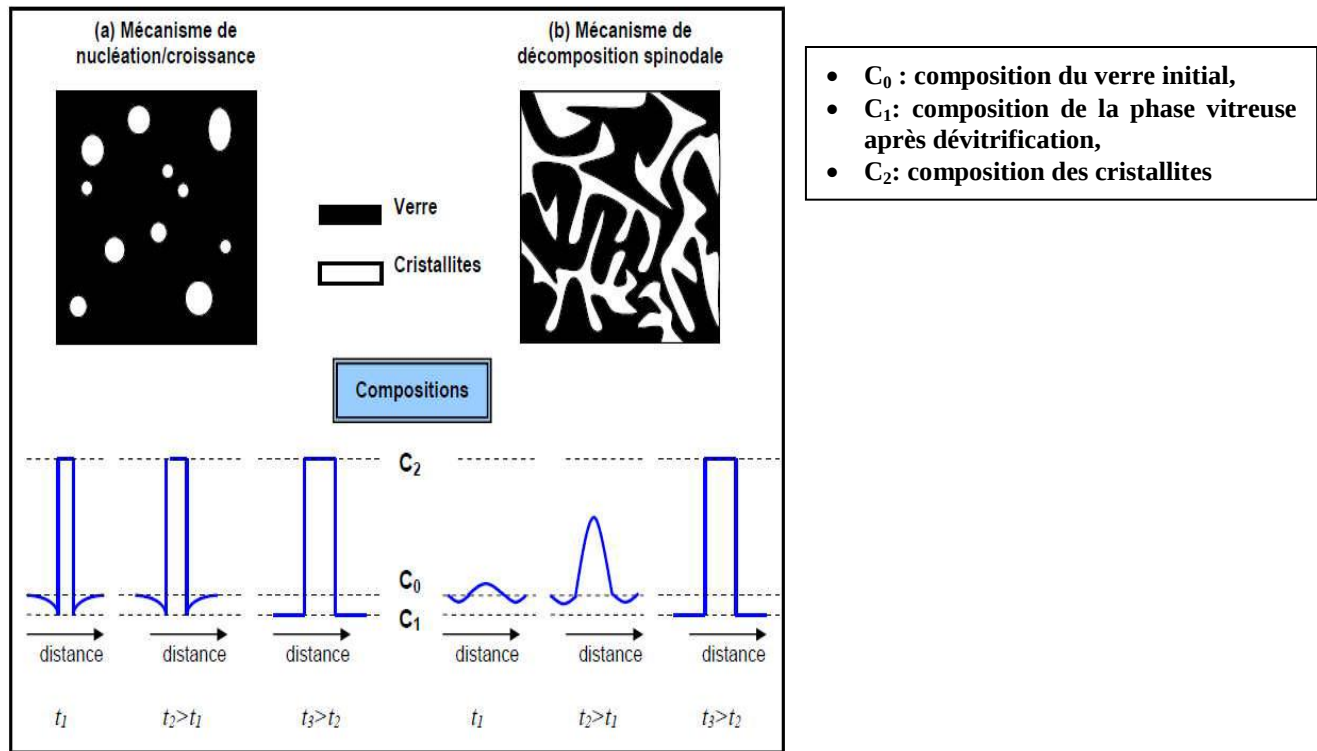


Figure 5: Comparaison de la morphologie d'une vitrocéramique résultant d'un processus de nucléation/croissance avec celle résultant d'une décomposition spinodale [44].

b) La synthèse par chimie douce ou sol-gel [52-54]

La technique sol-gel est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

Elle est principalement utilisée pour des applications telles que l'encapsulation, l'élaboration de matériaux poreux ou encore pour les dépôts de couches minces.

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution (essentiellement des alcoxydes métalliques). Ces derniers sont polymérisés en deux étapes: une réaction d'hydrolyse dans un premier temps, conduisant à une solution appelée sol, puis une réaction de condensation conduisant à la formation d'un gel. Selon le mode de séchage, la transition sol-gel peut donner des poudres, des matériaux denses, des aérogels, des fibres ou des couches minces.

Dans le cas d'une vitrocéramique, la technique consiste à recuire le gel obtenu pour en céramiser une partie.

Cette méthode de synthèse présente quelques avantages par rapport à la synthèse et dévitrification d'un verre :

- ❖ Températures de synthèse plus basses,
- ❖ Matériaux plus homogènes ayant de bonnes propriétés isotropes,
- ❖ Mise en forme des vitrocéramiques: réalisation de couches minces pour former des guides d'ondes notamment [55].

II.2.3.3. Les vitrocéramiques comme matrices spécifiques de confinement

Du point de vue de sa microstructure polycristalline, la vitrocéramique montre un intérêt potentiel pour le confinement des DR, car elle présente l'intérêt d'une protection en double enveloppe :

1^{er} enveloppe : le déchet dans la phase cristalline,

2^{ème} enveloppe : le verre comme deuxième barrière de stockage.

Dans le cas d'actinides séparés ou de déchets non séparés mais contenant des quantités élevées d'actinides, des matrices vitrocéramiques sont également préparées et étudiées au laboratoire.

De telles matrices sont obtenues par traitement thermique contrôlé de verres conduisant à la cristallisation de phases d'accueil des actinides hautement durables (zirconolite, apatite) au sein du verre.

Dans ce cas, les radionucléides piégés dans la structure des cristaux bénéficient d'une double barrière de confinement à la fois par les cristaux et par le verre entourant les cristaux. Ce dernier permet par ailleurs, en raison de la souplesse de sa structure, d'accueillir les impuretés ou les autres éléments présents dans les déchets. La figure 6 représente une micrographie typique d'une vitrocéramique nucléaire.

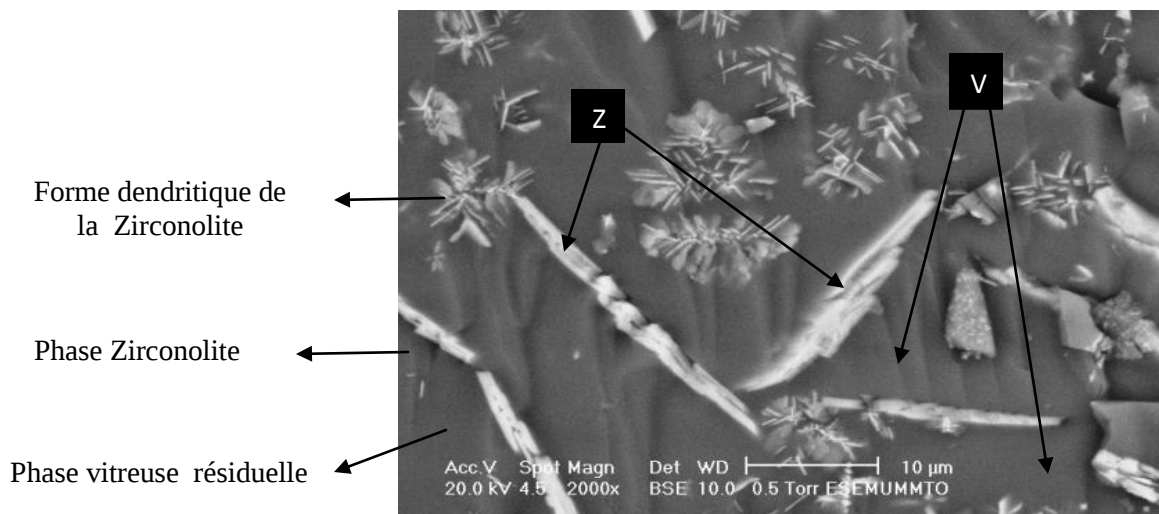


Figure 6: Micrographie MEB typique d'une vitrocéramique nucléaire contenant des cristaux de zirconolite (Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

III. Caractérisations physiques et microstructurales des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques nucléaires peuvent être caractérisées par différents types de propriétés physiques, chimiques, microstructurales et nucléaires.

Les principales propriétés physiques sont les différentes densités, comme les densités dans un fluide (pycnométrie à mercure, densité dans un solvant liquide, etc.), les densités des matières poreuses, la densité géométrique, etc.

Les propriétés chimiques peuvent être la détermination de la composition chimique et les tests de corrosion.

Les propriétés microstructurales se rapportent à l'étude de la microstructure comme les analyses de phases et les micrographies.

Enfin, les propriétés nucléaires ont toutes pour but l'étude de la résistance à l'auto-irradiation.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé les propriétés physiques et microstructurales pour suivre l'optimisation du traitement thermique lors de la synthèse d'une vitrocéramique nucléaire, riche en ZrO_2 .

III.1. La densité

On choisit une méthode de mesure de la densité des vitrocéramiques, en raison de leur porosité et de l'application à laquelle elles sont destinées.

La densité des vitrocéramiques se situe généralement à l'intérieur d'un intervalle proche de celui des verres qui leurs sont associés (tableau 3).

La densité d'une vitrocéramique est une fonction additive des densités des phases cristallines et vitreuses présentes dans celle-ci. Elle est peu modérée à cause des changements de volume ayant lieu durant le traitement thermique. Ces changements montrent des valeurs positives, nulles ou négatives, mais habituellement elles ne dépassent pas les 3 % du volume du matériau.

De manière similaire aux verres, les vitrocéramiques ayant Li_2O comme constituant majeur ont des faibles densités. Il se trouve aussi que l'augmentation des proportions de MgO , CaO , ZnO et en particulier BaO et PbO aux dépend des proportions en Al_2O_3 ou SiO_2 , donne aux vitrocéramiques des valeurs supérieures de densité [56].

Alors que le contraire se produit par la substitution avec des oxydes alcalins.

Outre la composition chimique du verre, un facteur qui parfois influe sur la densité du produit cristallisé est le type de la phase cristalline qui se dévittrifie. Par exemple, pour un même verre traité dans des intervalles thermiques où se cristallise le quartz ($d=2.65 \text{ g/cm}^3$) ou la cristobalite ($d= 2.32 \text{ g/cm}^3$), ou un mélange des deux, on obtient des vitrocéramiques de densité variable, entre 2.46 et 2.59 g/cm^3 en fonction du rapport cristobalite/quartz.

Dans cette étude, nous avons mesuré la densité des matériaux de synthèse par la méthode d'Archimède. Pour cela, nous avons utilisé une balance hydrostatique.

Tableau 3: Exemples de densités de vitrocéramiques, de verres et de produits céramiques traditionnels

Matériaux	Intervalles de densité (g /cm ³)
Vitrocéramiques dans le système:	
Li ₂ O – Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ -MgO – Al ₂ O ₃	2.42 – 2.57
SiO ₂ -TiO ₂ -CaO – Al ₂ O ₃	2.49 – 2.68
SiO ₂ -TiO ₂ -BaO	2.48 – 2.80
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2.96 – 5.88
Verres:	
-Silice vitreuse	2.20 -2.40
-silico-sodocalcique	2.55
Céramiques :	
- à base de stéatite	2.5 – 2.7
- à base de forstérite	2.7 – 2.8
- à forte teneur en alumine	3.4 – 4.0

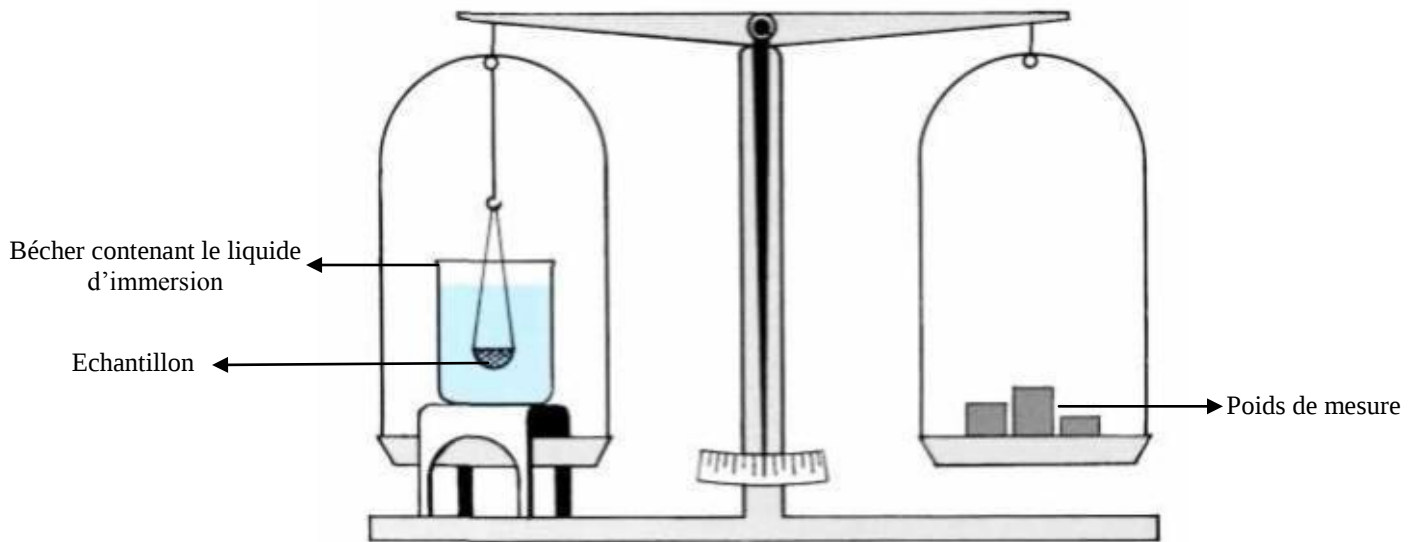


Figure 7 : Représentation schématique d'une balance hydrostatique [57].

Le principe de la mesure repose sur l'immersion des échantillons massifs, préalablement pesés (m_v : est le poids de l'échantillon dans l'air), dans de l'eau distillée, utilisée comme liquide d'immersion. On mesure alors le poids de l'échantillon dans l'eau (m_e : le poids de l'échantillon dans l'eau). Si, ρ_e est la densité de l'eau à la température considérée, alors la densité d'Archimède (ρ_A) est donnée par la relation **(1)**.

$$\rho_A = (m_v \cdot \rho_e) / (m_v - m_e) \quad (1)$$

En réalité, nous mesurons non pas la densité, sans dimension, mais la masse volumique spécifique de l'échantillon exprimée en g/cm³.

III.2. Propriétés microstructurales

Une des caractéristiques importantes des vitrocéramiques est leur structure microcristalline (compacte et uniforme) à grains extrêmement fins. Cette dernière est responsable des propriétés remarquables de ces matériaux.

Parmi les propriétés microstructurales auxquelles nous nous sommes intéressé, nous pouvons citer : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage, et la calorimétrie à balayage différentiel.

III.2.1. La diffraction des rayons X : La diffraction des rayons X (notée : DRX) est une méthode d'analyse non destructive, utilisée essentiellement pour identifier des corps cristallisés. C'est une technique utilisant de courtes longueurs d'ondes (entre 0.5 et 2.5 Å), de l'ordre de grandeur des distances interatomiques entre les plans des réseaux cristallisés. Elle est basée sur l'exploitation d'un rayonnement primaire monochromatique produit par un tube de rayons X, qui arrive sur l'ensemble des grains où toutes les orientations cristallographiques se trouvent statistiquement réalisées. Il y aura toujours dans l'échantillon une famille de plans réticulaires, qui satisfait à la loi de Bragg, conduisant à des réflexions détectables donc à des raies de réflexions (figure 8).

La loi de Bragg est donnée par la relation **(2)**.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

Où :

n : est l'ordre de réflexion,

λ : la longueur d'onde du rayon X (Å),

d : la distance inter-réticulaire en (Å),

θ : l'angle de diffraction (en degrés)

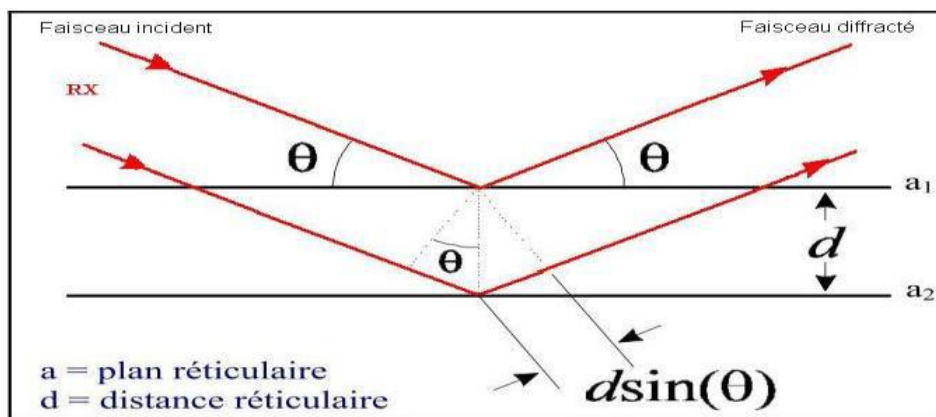


Figure 8: Schéma de principe de la diffraction de Bragg [58].

La diffraction des rayons X est une méthode performante d'identification des phases cristallines et des minéraux dans les matériaux. On connaît aujourd'hui plusieurs milliers de structures cristallines, considérées comme des étalons standards d'identification, répertoriées au Centre Internationale des Données Standard (JCPDS: Joint Committee of Powders Diffraction Standards) [59].

III.2.2. La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par un matériau.

Elle repose sur le principe suivant: lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement incident, et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise à partir de la molécule. On obtient ainsi un spectre de vibration des molécules, en mode d'absorption ou de transmission.

Le domaine infrarouge (entre 4000 et 400 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

III.2.3. Microscopie électronique à balayage

Le premier microscope électronique à balayage a été construit par ZWORYKIN en 1942.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe suivant : un faisceau d'électrons d'énergie de 1 à 40 keV est balayé à la surface de l'échantillon à analyser (figure 9).

En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électron primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (figure 10) dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé [60].

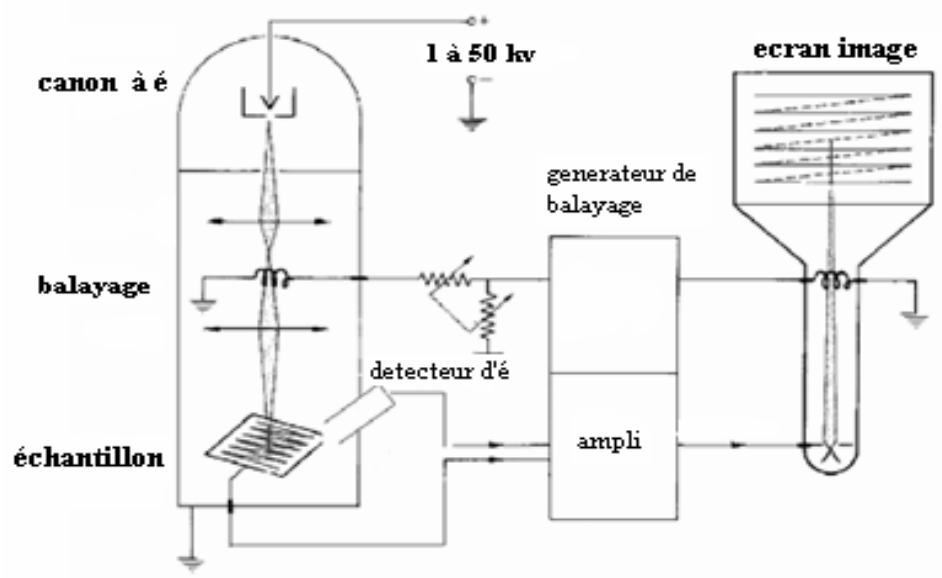


Figure 9: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

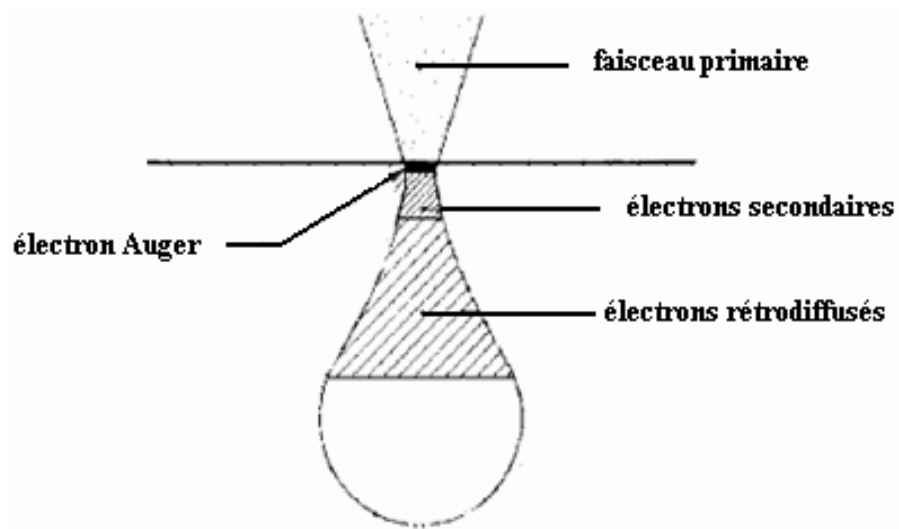


Figure 10: Poire d'interaction électron primaire / échantillon.

III.2.4. Calorimétrie à balayage différentiel

L'analyse par calorimétrie à balayage différentiel (differential scanning calorimetry: « DSC ») permet d'étudier les transitions physiques et chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau [61].

Le principe de cette technique est basé sur le chauffage de l'échantillon par rapport à un étalon, dit matériau de référence, et de mesurer les changements de structure, en mesurant les échanges de chaleur de l'échantillon avec le milieu (absorption ou émission de chaleur).

On assure une montée linéaire de la température de l'échantillon et de la référence, puis on ajuste la puissance de chauffe de l'échantillon à chaque instant, de sorte que la température de l'échantillon soit la même que celle de la référence, en compensant les effets exothermiques ou endothermiques.

La compensation de la puissance calorifique de l'échantillon (dQ/dT) par rapport à celle de l'étalon est mesurée en fonction de la température (T), par la relation (3).

$$dQ/dT = f(T) \quad (3)$$

La DSC est une méthode d'analyse en balayage de température, en chauffage comme en refroidissement.

Elle peut être utilisée pour effectuer des mesures d'isothermes ou pour étudier les cinétiques de transitions de phases.

La mesure de dQ/dT en fonction du temps nous permet d'étudier l'énergie d'activation des transitions.

Sur un enregistrement en DSC, on distingue deux genres de pics:

- Des pics exothermiques, indiquant la formation d'une phase. Ils apparaissent au-dessus de la ligne de base,
- Des pics endothermiques, indiquant la dissolution d'une phase. Ils apparaissent en-dessous de la ligne de base.

Le détecteur associé à l'appareillage nous fournit la température pour chaque pic mesuré, et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme donne la variation de l'enthalpie du matériau (ΔH) (relation 4).

$$\Delta C_p = f(T) \quad (4)$$

Avec : C_p : la chaleur spécifique du matériau ($\text{cal. mole}^{-1}\text{K}^{-1}$)

soit :

$$\Delta H = \int C_p. dT$$

II.1. Synthèse des vitrocéramiques

Dans cette étude, nous avons fait varier la teneur en ZrO_2 (de 1 à 6.4 %), noyau de germination des phases cristallines d'intérêt, en même temps que la température de cristallisation, lors du traitement thermique.

La synthèse des vitrocéramiques est réalisée par la méthode discontinue de double fusion suivie d'un traitement de germination et de croissance des grains.

La composition chimique du mélange d'oxydes de base a été inspirée d'une étude précédente sur un verre de base, de composition complexe [62]. Les oxydes de lanthanides simulent un mélange d'oxydes de produits de fissions, qui sont présents dans les solutions de déchets radioactifs.

Pour l'ensemble des synthèses, nous avons utilisé les produits chimiques commerciaux suivants :

Al_2O_3 (FLUKA), B_2O_3 (Pureté $\geq 99\%$), CaO (MERCK Pureté $\geq 97\%$), CeO_2 (ALDRICH, Pureté 99,999 %), CrO_3 (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), Fe_2O_3 (Pureté $\geq 99\%$), K_2O (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), Li_2O (Pureté $\geq 99\%$), MgO (FLUKA, Pureté $\geq 97\%$), MnO_2 (MERCK), MoO_3 (MERCK, Pureté $\geq 99,5\%$), Nd_2O_3 (FLUKA, Pureté $\geq 99,9\%$), P_2O_5 (MERCK Pureté $\geq 98\%$), Pr_6O_{11} (Pureté $\geq 99\%$), SiO_2 (PROLABO), Ta_2O_5 (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), TiO_2 (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), V_2O_5 (LABOSI), WO_3 (MERCK), Y_2O_3 (MERCK, Pureté $\geq 99\%$), Yb_2O_3 (ALDRICH, Pureté 99,9 %), ZrO_2 (ALDRICH, Pureté 99 %).

Les oxydes de terres rares sont séchés à 1000°C et les autres oxydes à 400°C pendant une nuit entière. Cette étape est importante pour assurer l'homogénéité des produits de synthèse, et obtenir des matériaux aux propriétés isotropes.

BaO , Er_2O_3 , La_2O_3 et NiO ont été préparés par calcination à 450°C de BaNO_3 (FLUKA, pureté 99.6 %), $\text{ErN}_3\text{O}_9\text{H}_2\text{O}$ (ACROS URGANICS, pureté 99.9 %), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, pureté 99.99 %), et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, pureté 99.6 %).

II.1.1. Fusion des mélanges de poudres:

Tous les réactifs sont finement broyés dans un mortier manuel en agate, pour atteindre une granulométrie de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$, avant la préparation des mélanges.

Les mélanges d'oxydes sont pesés minutieusement de manière à avoir un batch de 40 g.

Au total, sept mélanges réactionnels de poudres sont préparés, pour avoir des vitrocéramiques avec des différents teneurs en ZrO_2 variables comme suit: 1.00, 2.49, 3.50, 4.50, 5.00, 5.70 et 6.40 %.

La composition des matériaux est donnée au tableau 4. Afin d'obtenir des batchs de 40 g, nous avons donc pesé les quantités données au tableau 5.

Les mélanges sont homogénéisés pendant 6 h, à l'aide d'un homogénéiseur de marque Automatic Sieve Shaker D403. Ensuite, ils sont fondus à 1350°C , sous air, dans des creusets en platine, dans un four Carbolite Furnace RHF 1600. Le pas de chauffage est de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La fonte est affinée à cette température pendant 5 h. Après 5 h de fusion, la température du mélange en fusion est portée à 1420°C pendant 20 min, afin de diminuer la viscosité de la fonte, et faciliter ainsi la coulée dans un moule en graphite (figure 12)

Une deuxième fusion est envisagée dans les mêmes conditions de régime thermique dans le but d'assurer l'homogénéité du verre.

Le verre est coulé dans un moule en graphite cylindrique. Afin d'obtenir des cylindres d'environ 1 cm de diamètre et de hauteur variable (figure 12)

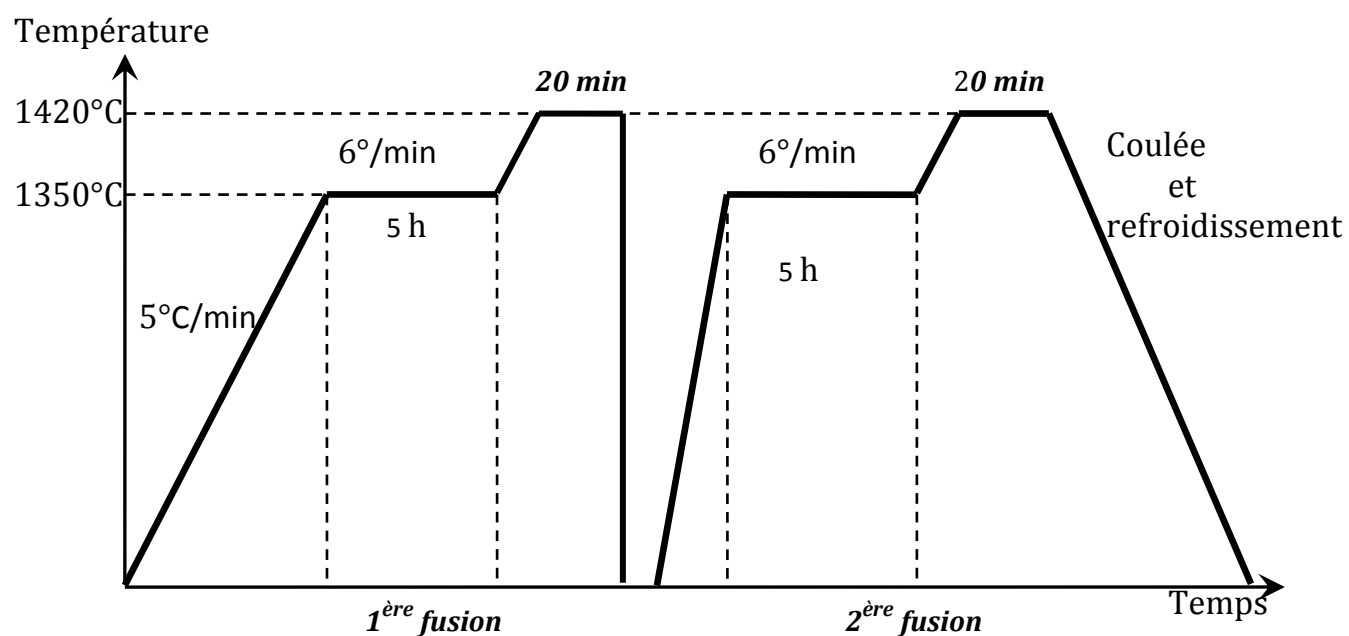


Figure 11: Régime thermique utilisé pour l'élaboration des verres parents

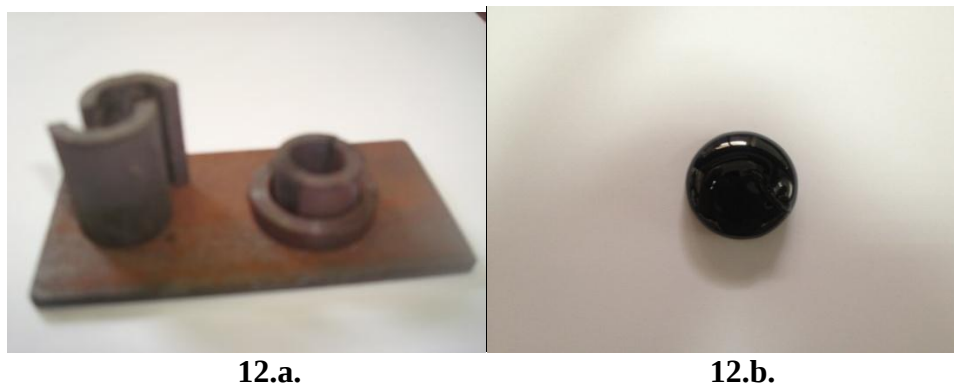


Figure 12: Moule de coulée (12.a) et matériaux après coulée (12.b)

Une deuxième fusion est envisagée dans les mêmes conditions de régime thermique dans le but d'assurer l'homogénéité du verre.

Le verre est coulé dans un moule en graphite cylindrique. Afin d'obtenir des cylindres d'environ 1 cm de diamètre et de hauteur variable (figure 12).

II.1.2. La nucléation

La nucléation se fait dans le même four que celui utilisé pour la fusion du mélange d'oxydes, à une température de nucléation (T_n), choisie comme la température de transition vitreuse du verre de base (T_g) plus 30 °C ($T_n = T_g + 30$), soit 564 °C, pendant 2 h.

II.1.3. La croissance des grains

Elle peut se faire à une température proche de la température de cristallisation du verre de base, T_c , qui est de 1010 °C, pendant 3 h.

Les vitrocéramiques sont refroidies à l'air libre jusqu'à température ambiante. La température de cristallisation est déduite du diagramme ATD (analyse thermique différentielle) du verre parent.

Au cours de cette étude, nous avons d'abord synthétisé l'ensemble des vitrocéramiques à $T_c=1010^\circ\text{C}$. Puis, nous avons optimisé cette dernière étape de la synthèse en fonction de la teneur en ZrO_2 dans les mélanges d'oxydes.

La figure 13 représente le schéma du traitement thermique de germination et de croissance des grains dans le matériau.

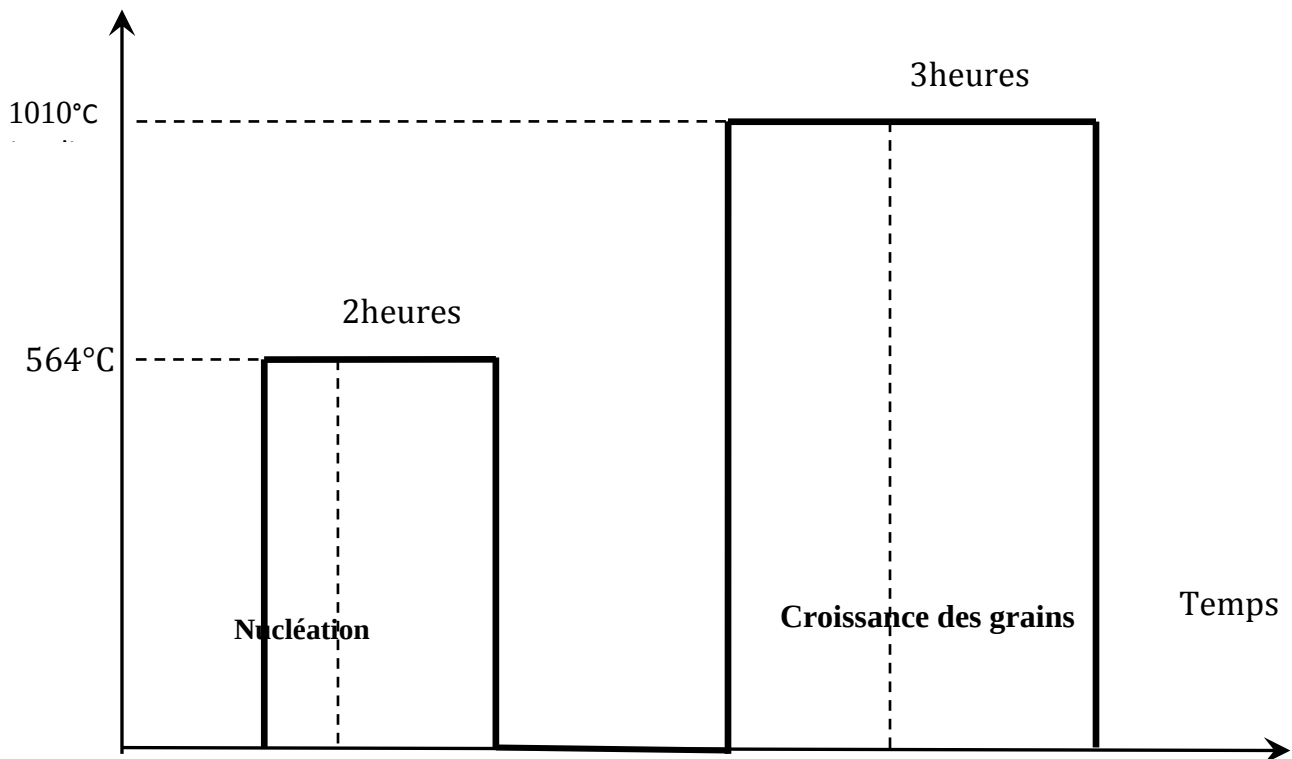


Figure 13: Traitement thermique utilisé pour la céramisation des verres

Tableau 4 : Composition des mélanges d'oxydes lors de la synthèse des vitrocéramiques.

[illegible]

Tableau 5: Composition des vitrocéramiques pour 40 g de mélange

Oxydes	Teneur en ZrO ₂ (%)							
	Verre de base	Vitrocéramiques						
		1.810	0.4000	0.9948	1.4000	1.8000	2.000	2.2800
Al ₂ O ₃	13.040	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792
B ₂ O ₂	13.040	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792	5.1792
BaO	0.6000	0.2344	0.2344	0.2344	0.2344	0.2344	0,2344	0,2344
CaO	8.3300	4.5948	4.5948	4.5948	4.5948	4.5948	4,5948	4,5948
CeO ₂	3.0100	1.2452	1.2452	1.2452	1.2452	1.2452	1,2452	1,2452
CrO ₃	0.4000	0.1564	0.1564	0.1564	0.1564	0.1564	0,1564	0,1564
Er ₂ O ₃	1.3100	0.5124	0.5124	0.5124	0.5124	0.5124	0,5124	0,5124
Fe ₂ O ₃	1.3100	0.5124	0.5124	0.5124	0.5124	0.5124	0,5124	0,5124
K ₂ O	0.6700	0.3912	0.3912	0.3912	0.3912	0.3912	0,3912	0,3912
La ₂ O ₃	0.5000	0.1956	0.1956	0,1956	0.1956	0.1956	0,1956	0,1956
Li ₂ O	4.2200	1.6420	1.6420	1.6420	1.6420	1.642	1,642	1,642
MgO	5.7200	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.000	1.000	1.000
MnO ₂	0.2000	0.0780	0.0780	0.0780	0.0780	0.078	0,078	0,078
MoO ₃	2.8100	1.0948	1.0948	1.0948	1.0948	1,0948	1,0948	1,0948
Nd ₂ O ₃	1.2000	0.4692	0.4692	0.4692	0.4692	0,4692	0,4692	0,4692
NiO	0.6000	0.2344	0.2344	0.2344	0.2344	0,2344	0,2344	0,2344
P ₂ O ₅	0.4000	0.1564	0.5640	0.1564	0.1564	0,1564	0,1564	0,1564
Pr ₆ O ₁₁	0.1000	0.0392	0.0392	0.0392	0.0392	0,0392	0,0392	0,0392
SiO ₂	47.160	18.970	18.376	17.970	17.570	17,3708	17,0908	16,8108
Ta ₂ O ₅	0.2000	0.0780	0.0780	0.0780	0.0780	0,078	0,078	0,078
TiO ₂	4.1100	1.9160	1.9160	1.9160	1.9160	1,916	1,916	1,916
V ₂ O ₅	0.1000	0.0392	0.0392	0,0392	0.0392	0,0392	0,0392	0,0392
WO ₃	0.8000	0.3128	0.3128	0.3128	0.3128	0,3128	0,3128	0,3128
Y ₂ O ₃	0.5000	0.1956	0.1956	0.1956	0.1956	02.1956	0.1956	0.1956
Yb ₂ O ₃	0.1000	0.0392	0.0392	0.0392	0.0392	0.0392	0.0392	0.392
Total	100.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000	40,000	40,000

II.2. Caractérisation des vitrocéramiques

II.2.1. Caractérisations physiques

II.2.1.1. Morphologie des matériaux

Après le traitement de cristallisation des matériaux, les échantillons qui avaient un aspect vitreux deviennent opaques (figure 13).

Sur les coupes transversales des vitrocéramiques, on observe à l'œil nu une différence relativement nette d'aspect entre la surface et le cœur des échantillons.

Cela traduit l'existence de processus de cristallisation différents dans la masse du verre et à partir de sa surface. On observe ainsi une couche cristallisée de surface dont l'épaisseur dépend de la température de cristallisation choisie, et de la teneur en agent nucléant principal (ZrO_2) [63]



Figure 14: Aspect général des vitrocéramiques.

II.2.1.2. Densité des matériaux

a) mode opératoire :

La densité de différentes vitrocéramiques étudiées dans ce travail a été mesurée au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE) par la méthode d'Archimède en utilisant une balance hydrostatique, l'eau distillée est utilisée comme liquide d'immersion. Chaque mesure correspond à une moyenne calculée sur 3 mesures consécutives effectuées sur un même échantillon. L'écart maximum entre ces mesures fournit l'incertitude sur la mesure.

La densité obtenue est également dite : densité par immersion (notée ρ_A).

b) Résultats et discussion:

Les résultats mesurés de la densité sont donnés au tableau 6

Tableau 6: Densité par immersion des vitrocéramiques à différentes teneurs en ZrO_2

Teneurs en ZrO_2 (%)	1.00	2.49	3.50	4.50	5.00	5.70	6.40
ρ_A (g/cm^3)	2.9131	2.9229	2.9248	2.9289	2.9316	2.9945	2.9980

On constate que la densité augmente avec la teneur en ZrO_2 . Cet oxyde étant lourd, fait augmenter la densité des vitrocéramiques. Cette augmentation est significative lorsqu'on passe de 5.00 à 5.70 % de ZrO_2 (**Figure 15**).

Ce saut de densité peut être attribué à la formation d'une phase cristalline lourde, qui a fait augmenter fortement la densité. Cette hypothèse doit toutes fois être vérifiée par des investigations plus poussées du matériau.

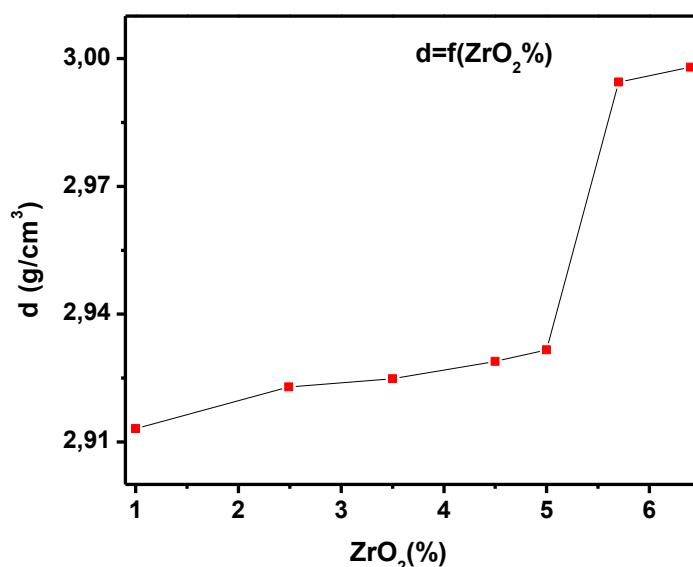


Figure 15: Densité des matériaux en fonction de leur teneur en ZrO_2

Dans l'ensemble, les résultats obtenus se rapprochent des valeurs des vitrocéramiques nucléaires, trouvés dans la littérature par A. Quintas [64], et J. Seokju et al. [65].

Ces derniers rapportent des valeurs de densité pour des vitrocéramiques à base de cordierite, préparées par fusion à 1450°C , de 2.8 g/cm^3 . Cette valeur est proche de nos valeurs expérimentales.

Par contre M. Goswami et al [66] ont trouvé des valeurs de $2.4 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ pour une vitrocéramique synthétisée dans le système (MAS) $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Peter B et al [67] ont trouvé une valeur de densité de $2.73 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ pour une vitrocéramique germée dans un verre borosilicaté destiné au confinement des déchets radioactifs à haute activité (HLW).

II.2.2. Caractérisations microstructurales

II. 2.2.1. Identification des phases cristallines dans les matériaux :

Nous avons réalisé l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons, afin d'identifier les phases cristallines formées lors de la céramisation des vitrocéramiques, à $T_c=1010 \text{ }^\circ\text{C}$, pour des teneurs variables en ZrO_2 .

a) mode opératoire :

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) sont réalisées au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, au Département de Spectrométrie, au moyen d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro, équipé d'un tube à rayons X (Figure 16). Les conditions d'analyses sont : $V=40 \text{ kV}$, courant $I=40 \text{ mA}$, et une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}= 0,15406 \text{ nm}$). Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants: un balayage de 2θ allant de 3 à 80° , un pas de $0,017^\circ$, une vitesse de balayage de $0,0701^\circ/\text{s}$.

Les mesures sont réalisées à la température ambiante sur des échantillons broyés et tamisés de manière à obtenir des poudres de granulométrie inférieure à $80 \mu\text{m}$, afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux. Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur à mortier électrique en agath, de marque Retsch GmbH 5657.

Nous avons réalisé l'identification de phase à l'aide du logiciel Philips X'Pert plus 2004 [58].



Figure 16 : Diffractomètre des rayons X Philips X'Pert Pro.

b) Résultats et discussion:

L'analyse DRX des échantillons a donné les spectres (sont donnés en Annexe II). Le traitement des résultats par le logiciel X'Pert High Score a donné l'identification des phases cristallines dans chaque cas. Les résultats sont donnés au tableau 7. Les fiches JCPDS (Joint Committee of Powders Diffraction Standard) des étalons standards d'identification sont données en Annexe I.

Nous constatons que pour l'ensemble des vitrocéramiques une phase majoritaire riche en ZrO_2 , de type zirconolite (**$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$**) a été identifiée, avec des teneurs élevées dépassant 60 %, pour la teneur la plus faible en Zr. Des phases minoritaires d'oxyde de zirconium ZrO_2 et de zircone ZrSiO_4 sont également observées.

Et pour la vitrocéramique la plus riche en ZrO_2 (6.4 %), d'autres phases d'oxydes de zirconium stables et résistantes à l'auto irradiation, germent dans la vitrocéramique [68, 69].

La teneur la plus élevée en zirconolite est pour la composition intermédiaire de 4.5 % de ZrO_2 , où elle dépasse 87 % de phase zirconolite dopée de deux manière différentes, en lanthanide et en alcalino-terreux, ceci est dû à la complexité du mélange réactionnel.

Pour les autres compositions, des teneurs élevées en oxydes de Zr sont également observées (≥ 65 %), sauf pour le matériau à 1 % de ZrO_2 , dont la phase majoritaire est un oxyde mixte ZrTiO_4 à 79 %.

Globalement, toutes les phases cristallines apparentes, déjà identifiées par analyse DRX, sont les phases céramiques hautement résistantes à l'auto-irradiation, comme les oxydes de Zr contenant du baryum, par exemple le minéral oxyde de barium et de zirconium (Ba_2ZrO_4) de fiche JCPDS 01-077-0944 ; etc [68,69]

On en déduit que les vitrocéramiques synthétisées contiennent toutes les céramiques de confinement d'intérêt recherchées, et ce pour toute la gamme de teneurs en ZrO_2 étudiée.

Tableau 7 : Identification des phases cristallines des vitrocéramiques à différentes teneurs en ZrO₂

Teneur en ZrO ₂ (%)	Composition
1.00	79 % (ZrTi)O₄ - fiche JCPDS 01-080-1783* 14 % Nd₂(Ce_{0.05}Zr_{0.95})₂O₇ - fiche JCPDS 01-078-1619* 7 % Ba((Ce_{0.4}Zr_{0.6})O₃) - fiche JCPDS 01-070-3674*
2.49	71 % de CaZrTi₂O₇ - fiche JCPDS 00-034-0167* 17 % de Ba((Ce_{0.4}Zr_{0.6})O₃) - fiche JCPDS 01-070-3674 * 12 % de ZrO_{1.95} - fiche JCPDS 01-081-1544
3.50	82% CaZrTi₂O₇ fiche JCPDS 00-034-0167 16 % Ba₂ZrO₄ fiche JCPDS 01-077-0944* 2% Ba((Ce_{0.4}Zr_{0.6})O₃) fiche JCPDS 01-070-3673 *
4.50	57 % CaZrTi₂O₇ fiche JCPDS 00-034-0167 30 % (Ca_{0.78}Yb_{0.22})(Ca_{0.02}Yb_{0.18}Zr_{0.80})(Ti₂O₇) fiche JCPDS 01-081-1493* 10 % ZrO₂ fiche JCPDS 01-079-1796* 3 % Li_{0.9} (Zr_{0.1}Y_{0.9}) O₂ fiche JCPDS 01-088-2184*
5.00	71 % CaZrTi₂O₇ fiche JCPDS 00-034-0167, 17 % Ba((Ce_{0.8}Zr_{0.2})O₃) fiche JCPDS 01-070-3679* 9 % ZrO_{1.97} fiche JCPDS 01-081-1547*
5.70	65 % Ca ZrTi₂ O₇ fiche JCPDS 00-034-0167 23 % ZrTiO₄ fiche JCPDS 01-074-1504* 7% Ba((Ce₀, Zr_{0.2})O₃) fiche JCPDS 01-070-3679* 6% ZrO₂ fiche JCPDS 01-073-1441*
6.40	62 % (Ca_{0.85}Nd_{0.075} Zr_{0.075})(Nd_{0.075}Zr_{0.775}Ti_{0.15})(Ti₂O₇) fiche JCPDS 01-081-1491* 30 % Zr_{0.86}Y_{0.14}O_{1.93} fiche JCPDS 01-082-1243* 7% de Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} fiche JCPDS 01-084-1829*

* : référence [58]

II. 2.2.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

a) Mode opératoire

L'appareille utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type NICOLET 380 (figure 17). La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} . Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Le traitement informatique des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC [70].

Chaque échantillon est broyé dans un mortier en agate en poudre très fine. Les poudres à analyser sont mélangées à raison de $5 \cdot 10^{-4}\text{ g}$ de poudre sèche dans 10^{-1} g de KBr (Merck, $\text{MM}=119.01\text{ g/mol}$) afin d'éviter la saturation en absorption ou en transmission. Les pastilles sont pressées à 160 KPa dans un moule à pastilles de $13 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ de diamètre.

Le KBr n'affecte pas le spectre, puisqu'il n'absorbe pas ou très peu dans ce domaine du spectre électromagnétique. Les pastilles sont confectionnées à l'aide d'une presse hydraulique de marque SPECAC.



Figure 17: Spectromètre infrarouge FTIR Nicolet 380.

b) Résultats et discussion

L'analyse FTIR des différents matériaux obtenus a donné les spectres qui sont représentés à la figure 18.

L'analyse FTIR des vitrocéramiques met en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si et SiO₂ amorphe, à 1060 cm⁻¹ et 1070 cm⁻¹, respectivement [71] ; les vibrations de faible absorption à 680 cm⁻¹ et entre (800 et 810) cm⁻¹, rappelant la présence des liaisons Si-O-Si.

Le déplacement de ces bandes vers des valeurs plus faibles indique la formation de la liaison Si-O-Me (Me= Métal) dans une structure cristallisée. Me peut être Mg ou Al [72]. Les vibrations des liaisons Al-O et Mg-O dans Si-O-Me, apparaissent à 700 cm⁻¹ [72].

On observe à 750 cm⁻¹ la bande caractéristique de la structure annulaire des tétraèdres [SiO₄]. Cette bande confirme également la présence de liaisons Si-O-Me, dans un système vitreux de base Si-Al-Me (Al, Mg) [73]

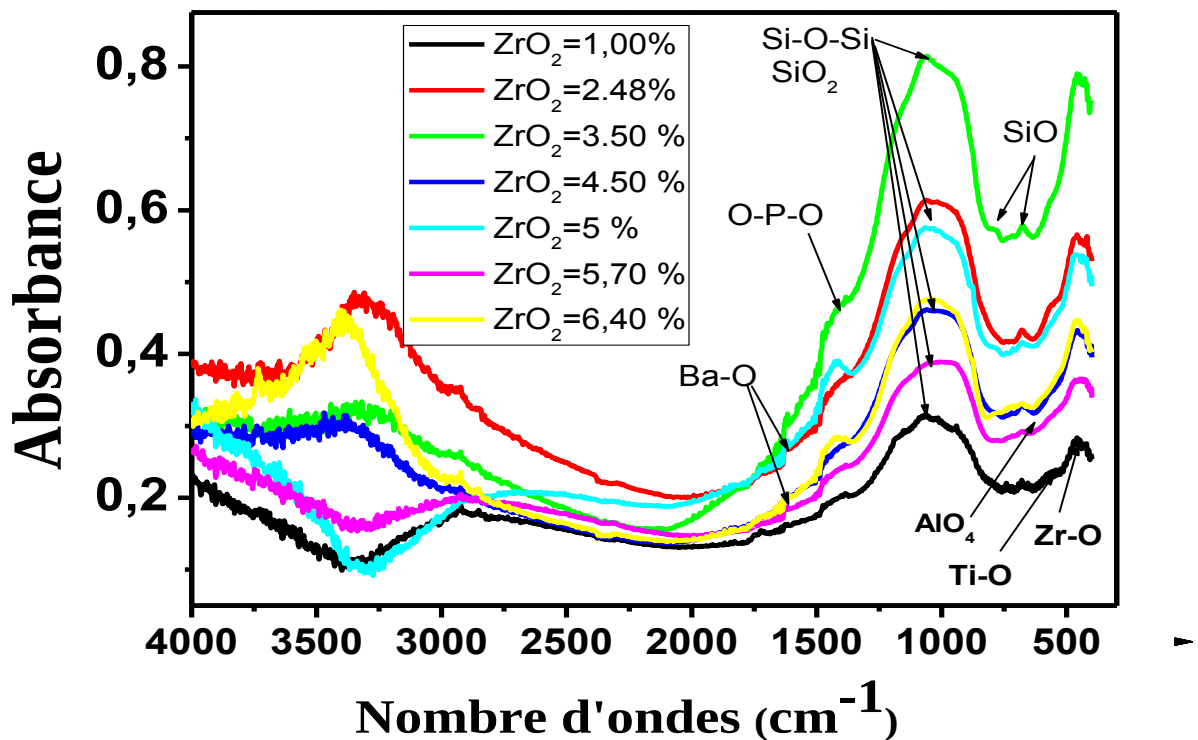


Figure 18: Spectres FTIR des différentes vitrocéramiques synthétisées à 1010 °C

Il est probable que le pic observé à 920 cm^{-1} corresponde à la vibration des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$, les faibles absorptions entre $(640-692)\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'élongation des octaèdres $[\text{AlO}_6]$, et celles à 839 cm^{-1} aux tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ [72].

Il en est de même dans la région du spectre allant de 1100 à 1200 cm^{-1} , où la large bande observée peut indiquer la présence de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$.

La vibration d'élongation Ti-O apparaît à 480 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 470 correspondent aux vibrations de Zr-O [74].

Une bande d'absorption à 1380 cm^{-1} correspond à la vibration de Ba-O [74].

A 1173 cm^{-1} , on observe la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-P-O, et à 1257 cm^{-1} , la vibration d'élongation symétrique de la liaison phosphatée P=O.

Globalement, nous pouvons conclure que ces spectres sont représentatifs de la composition chimique complexe des vitrocéramiques étudiées.

II.2.2.3. Observation par microscopie électronique à balayage

a) Mode opératoire

L'observation de la microstructure des vitrocéramiques étudiées est réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé dans cette étude est un équipement **Philips ESEM XL 30**, du laboratoire du microscope électronique à balayage, de l'Université Mouloud MAMERI, de Tizi-Ouzou (Figure 19).



Figure 19: Microscope électronique à balayage Philips ESEM XL 30

Les vitrocéramiques ont été micrographiées en mode environnemental BSE (back scattered electron mode).

L'observation de la microstructure des échantillons des vitrocéramiques étudiées est effectuée sur la section transversale des échantillons, afin d'éviter l'effet de surface lors de la céramisation, qui conduit à la formation de phases différentes de celles qui sont dans la masse de l'échantillon [75].

b) Résultats et discussion

Les micrographies obtenues sont représentées aux figures 20 à 26.

Ces micrographies nous ont permis d'observer la nature « bi-phasique » des échantillons, qui contiennent des phases de nature: cristalline et vitreuse. Cette observation a permis de confirmer la nature des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX, dans l'ensemble des vitrocéramiques.

Comme pour l'identification de phase, nous constatons une forte céramisation des échantillons, qui croient avec la teneur en ZrO_2 .

Nous remarquons avec clarté les arborescences caractéristiques de la germination des phases zirconolites dans la plupart des échantillons. Ce type de micrographies est fréquent dans les vitrocéramiques riches en phases zirconolite, et est cité dans la littérature [55, 75].

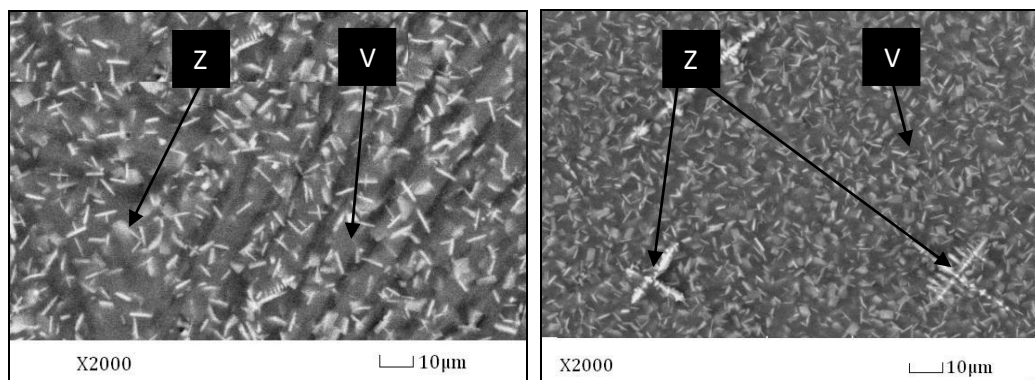


Figure 20: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 1% de ZrO_2 (Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

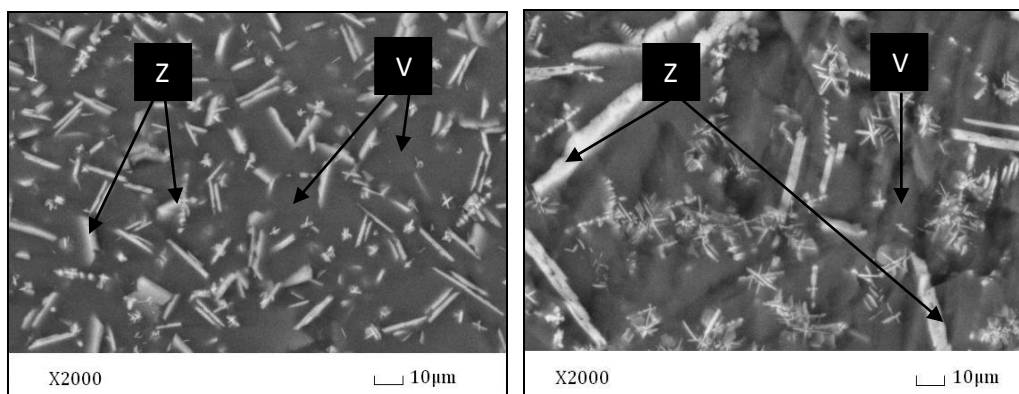


Figure 21: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 2.49 % de ZrO_2 (Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

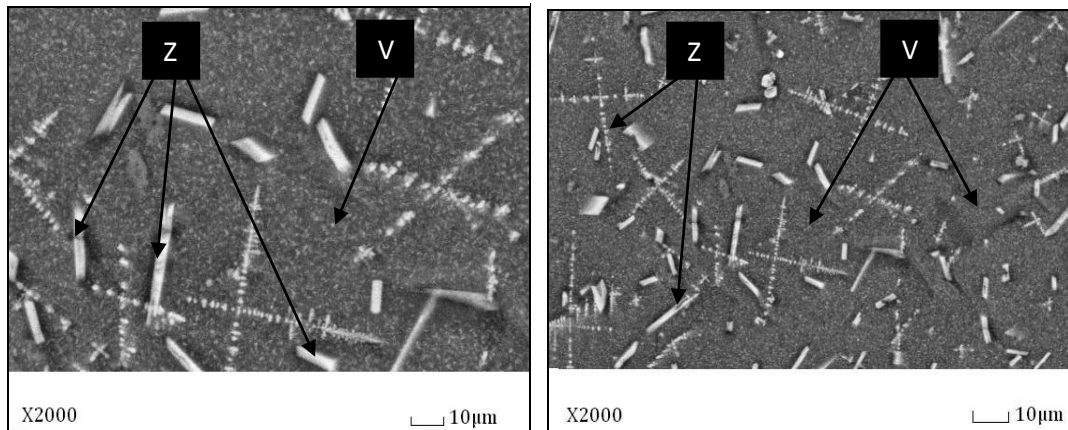


Figure 22 : Micrographie MEB de la vitrocéramique à 3.50 % de ZrO_2 (Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

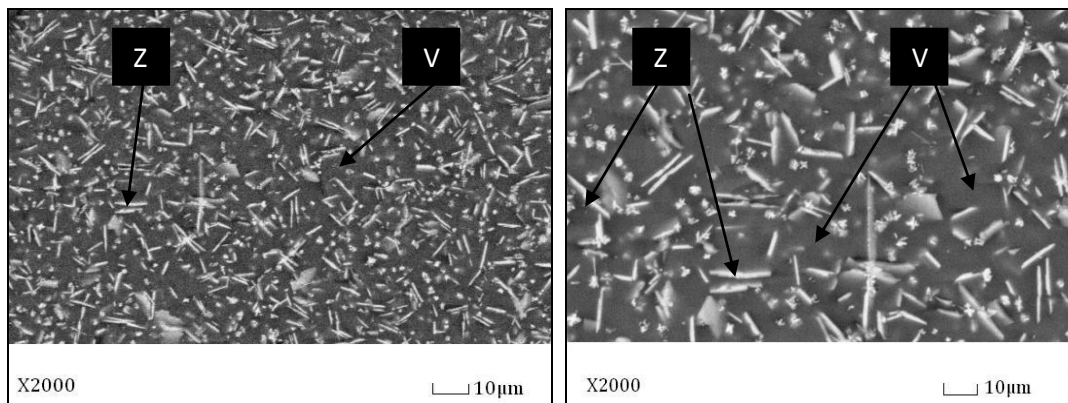


Figure 23: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 4.50 % de ZrO_2 ,(Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

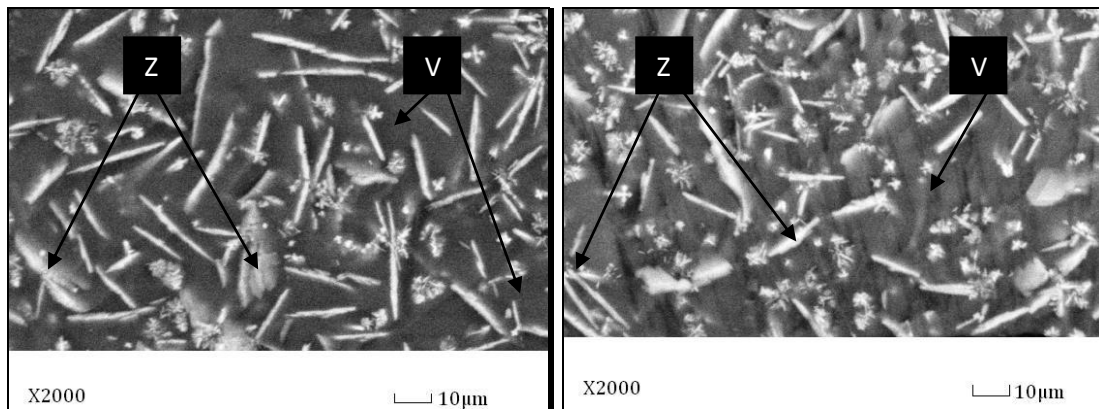


Figure 24: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 5 % de ZrO_2 ,(Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

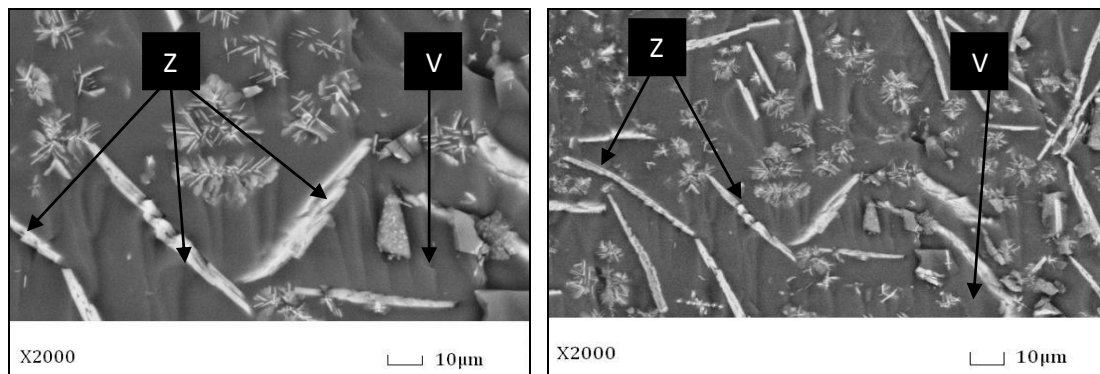


Figure 25: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 5.7 % de ZrO_2 (Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

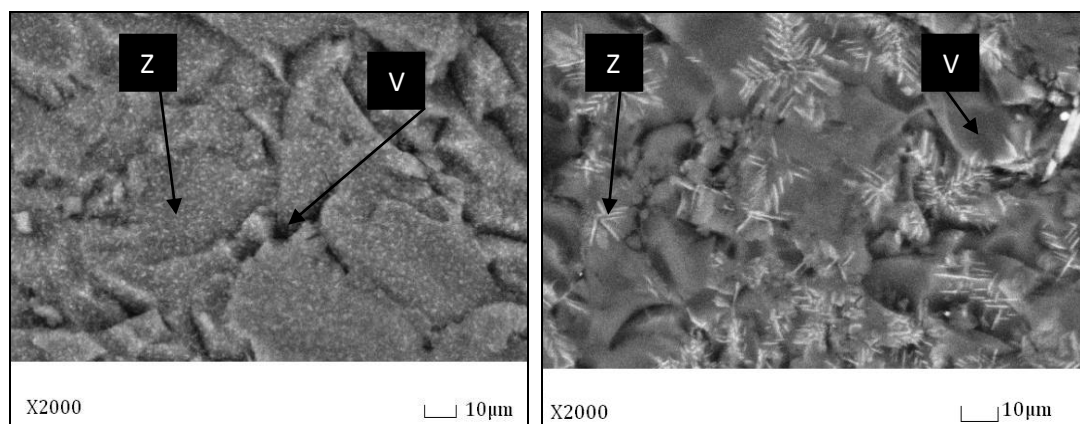


Figure 26: Micrographie MEB de la vitrocéramique à 6.4 % de ZrO_2 (Z=zirconolite ; V= verre résiduel)

II. 2.2.4. L'analyse par calorimétrie à balayage différentiel

a) Mode opératoire

Les analyses par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH STA 409 PC (figure 27). Les conditions opératoires sont résumées au tableau 8.

Les échantillons sous forme de poudres sont placés dans un creuset en alumine. Les analyses sont réalisées dans une gamme de température allant de 25 à 1050 °C et de 25 à 1300 °C.

Tableau 8: Conditions opératoires des analyses DSC

Atmosphère	Air
Creusets DSC	Alumine
Masse d'échantillon	11 à 25 mg
Granulométrie	80-125 μm
Composé de référence	Alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
Vitesse de montée en température	15 °C/min jusqu'à 1050 °C Palier de 600 s à 1050 °C
Vitesse de descente en température	15 °C/min jusqu'à 20 °C
Nature du thermocouple	Type S



Figure 27: Appareil DSC NETZSCH STA 409 PC

b) Résultats et discussion

L'analyse DSC des échantillons dans les intervalles de températures entre 25 et 1000 °C et 25 et 1300 °C a donné les spectres présentés aux figures 28 et 29, respectivement.

L'acquisition des courbes DSC est réalisée sur des échantillons finement broyés à fin d'atteindre les cristaux qui ont germé à l'intérieur des vitrocéramiques qui sont en majorité constitués de zirconolite et une minorité d'oxydes réfractaires, de type ZrO_2 .

En fait, l'hypothèse que les transformations de phases observées sur les spectres DSC sont en majorité dues à la transformation de phase du cristal majoritaire qui est la zirconolite, est fondée sur le fait que ces oxydes réfractaires minoritaires sont très stables à température inférieure à 1400 °C.

La zircon (ZrO₂) cristallise dans trois types de réseaux: monoclinique (M), cubique (C) et tétragonal (T) [77].

A température ambiante la zircon possède une structure de type monoclinique. Sous l'effet des variations de température, elle subit des transformations allotropiques, qui se produisent à l'état solide (figure 30).

Deux phénomènes sont à noter:

1) La transformation au moment de l'élévation de température de la structure monoclinique à la structure tétragonale se produit à 1170 °C, alors qu'au moment du refroidissement le passage de la structure tétragonale à la structure monoclinique se produit à environ 100 °C au-dessous de cette température.

A cause du taux de cristal relativement faible des oxydes de Zr, en particulier de la zirconolite, l'effet exothermique associé à la cristallisation dans la masse de la vitrocéramique n'est pas détecté.

On observe alors un effet exothermique très faible de cristallisation, qui est situé en général autour de 960-965 °C ; qui peut être attribué au cristal de la zirconolite -2M. La largeur de cet intervalle est dû au dopage de la structure avec les lanthanides. Car le mélange d'oxydes employé est complexe.

2) Les pics observés à 941.36, 999.10, 981.28 et 928.66 °C, pour les taux de dopage en ZrO₂ de 1.00, 3.50, 5.00 et 5.70 %, respectivement ; peuvent être attribués à la diversité des oxydes de Zr, qui peuvent se former dans le mélange, et qui ont des transformations allotropiques monoclinique, ou tétragonales autour des températures citées.

Quelques uns des squelettes de ces oxydes ont été identifiés par analyse DRX.

Des travaux de la littérature portant sur une vitrocéramique riche en zirconolite cristallisée dans le système Si-Al-Ca-Na, montrent que la granulométrie des vitrocéramiques réduites en poudre a une influence sur le déplacement des pics exothermiques de la zirconolite entre 900 et 1000 °C [56]. Le pic identifié est associé à la cristallisation de la phase fluorine lacunaire (zirconolite), qui correspond à une structure cubique cationique entièrement désordonnée [78].

Dans notre étude, nous admettons que le déplacement du pic n'est pas dû à la granulométrie des échantillons vitrocéramique qui sont tous broyés finement (granulométrie inférieure à 20 µm).

La cristallisation de cette phase a déjà été observée dans un système vitreux riche en ZrO₂ et TiO₂ et dopé au néodyme Nd. Cette cristallisation conduit à une transformation irréversible d'une zirconolite-2M polytypique (structure monoclinique) à des températures plus élevées [79].

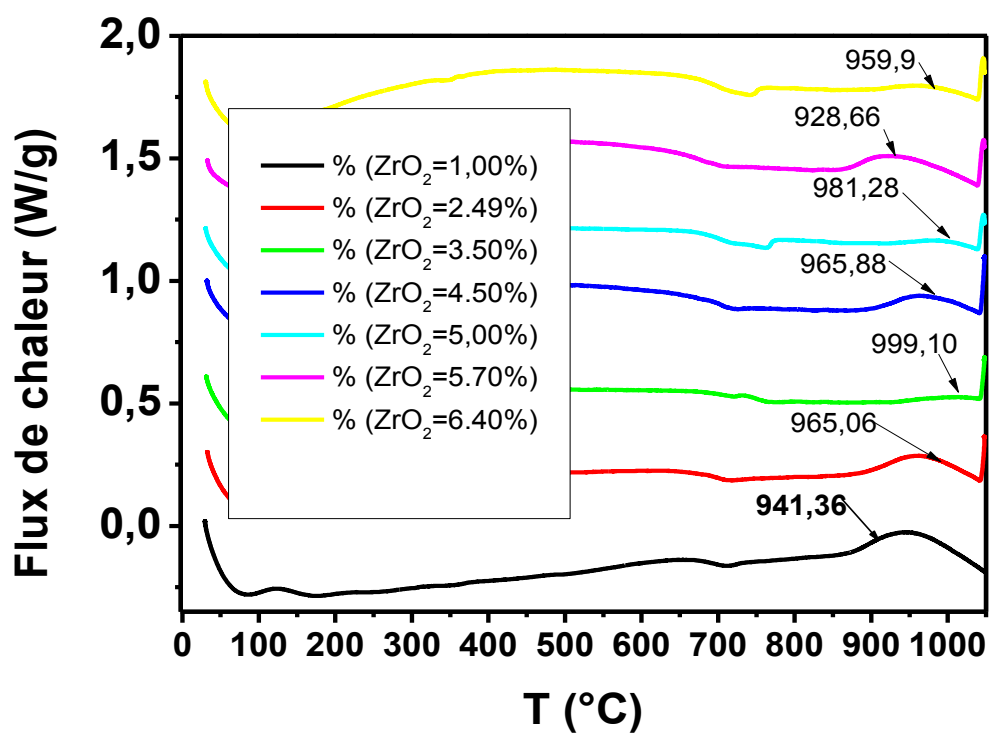


Figure 28: Diagrammes DSC des vitrocéramiques entre 25 et 1000 °C

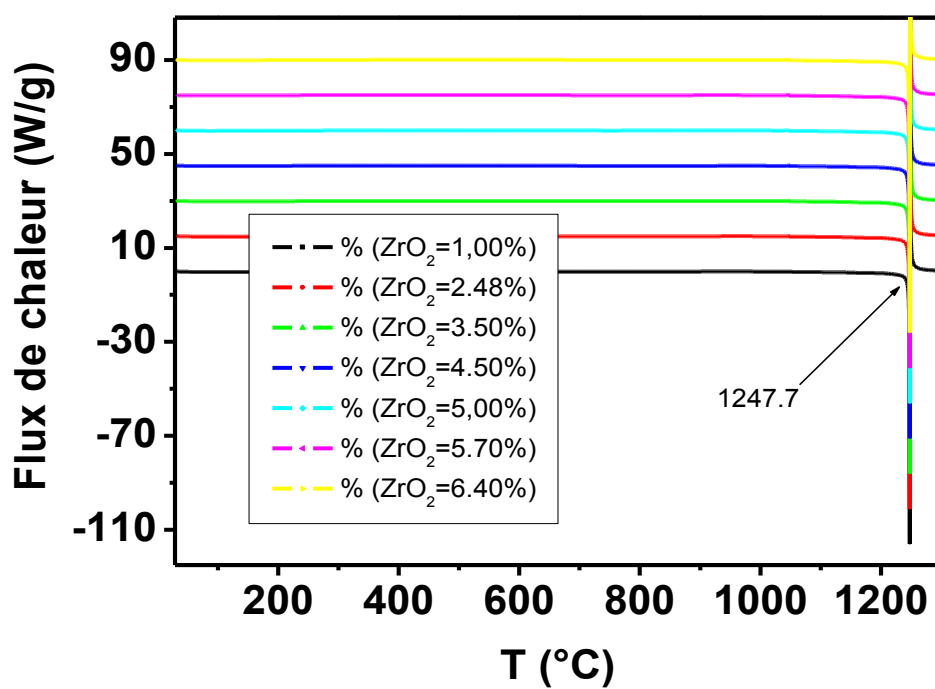


Figure 29: Diagrammes DSC des vitrocéramiques entre 25 et 1300



Figure 30: Transformations allotropiques des cristaux de ZrO_2 [76]

Deux phénomènes sont à noter:

- La transformation au moment de l'élévation de température de la structure monoclinique à la structure tétragonale se produit à 1170°C , alors qu'au moment du refroidissement le passage de la structure tétragonale à la structure monoclinique se produit environ 100°C au dessous de cette température.

A cause du taux de cristal relativement faible des oxydes de Zr, en particulier de la zirconolite, l'effet exothermique associé à la cristallisation dans la masse de la vitrocéramique n'est pas détecté.

On observe alors un effet exothermique très faible de cristallisation, qui est situé en général autour de $960\text{-}965^\circ\text{C}$. Il peut être attribué au cristal de la zirconolite -2M ; les écarts observés sont dûs au dopage de la structure avec les lanthanides. Car le mélange d'oxydes employé est complexe.

Les pics observés à 941.36°C , 999.10 , 981.28 et 928.66°C , pour les taux de dopage en ZrO_2 de 1.00, 3.50, 5.00 et 5.70%, respectivement ; peuvent être attribués à la diversité des oxydes de Zr, qui peuvent se former dans le mélange, et qui ont des transformations allotropiques monoclinique, tétraogonales autour des températures citées.

Quelques uns de ces oxydes ont été identifiées par analyse DRX.

Nous admettons que le déplacement du pic n'est pas du à la granulométrie des échantillons vitrocéramique qui sont tous broyés finement (granulométrie inférieure à $20\text{ }\mu\text{m}$).

Des travaux de la littérature portant sur une vitrocéramique riche en zirconolite cristallisée dans le système Si-Al-Ca-Na montrent que la granulométrie des vitrocéramiques réduites en poudre a une influence sur le déplacement des pics exothermiques de la zirconolite entre 900 et 1000°C [56].

Le pic identifié est associé à la cristallisation de la phase fluorine lacunaire (zirconolite) qui correspond à une structure cubique cationique entièrement désordonnée [78].

La cristallisation de cette phase a déjà été observée dans un système vitreux riche en ZrO_2 et TiO_2 et dopé au néodyme Nd. Cette cristallisation conduit à une transformation irréversible d'une zirconolite-2M polytypique (structure monoclinique) à des températures plus élevées [78].

Enfin, On observe à 1247.7°C un pic endothermique de changement de phase (fusion) de la zirconolite. Ce pic pourrait couvrir également la fusion de phase minoritaires d'oxydes titanifères [56].

II.3. Etude de l'évolution des propriétés de base des vitrocéramiques en fonction de la température de cristallisation

Il s'agit dans cette étude de synthétiser, via des traitements thermiques adaptés, des vitrocéramiques contenant des cristallites riches en ZrO_2 .

La céramisation d'un verre est la transformation de ce dernier en vitrocéramique par génération de cristallites dans la matrice vitreuse.

Les matériaux sont synthétisés en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe II.1.

Pour étudier l'influence de la température de recuit sur la croissance des germes, les pastilles, à teneurs variables en ZrO_2 , sont céramisées aux trois températures T_c de: 900, 1010 et 1100 °C, pendant 3 h.

II.3. 1. Caractérisations physique

II.3. 1. 1. Morphologie et aspect:

Pour l'ensemble des compositions étudiées et pour les trois températures de cristallisations T_c employées, nous constatons qu'après nucléation à $T_n = 564$ °C pendant 2 h, le verre reste transparent et aucune phase cristalline n'est mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX), ni par microscopie électronique à balayage (MEB).

En revanche, après traitement thermique de croissance, les échantillons deviennent opaques, et ce pour l'ensemble des températures de cristallisation, T_c , allant de 900 à 1100 °C.

Après découpe on observe à l'œil nu une différence relativement nette d'aspect entre la surface et le cœur des échantillons. Cela traduit l'existence de processus de cristallisation différents dans la masse du verre et à partir de sa surface. On observe ainsi une couche cristallisée de surface dont l'épaisseur dépend de la température T_c choisie et de la teneur en ZrO_2 dans la vitrocéramique (figure 31).

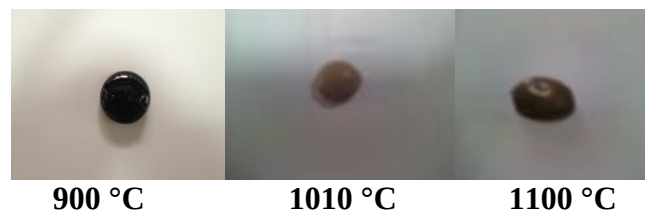


Fig. 31.a. $\text{ZrO}_2 = 1$ %



Fig. 31.b. $\text{ZrO}_2 = 2.49$ %

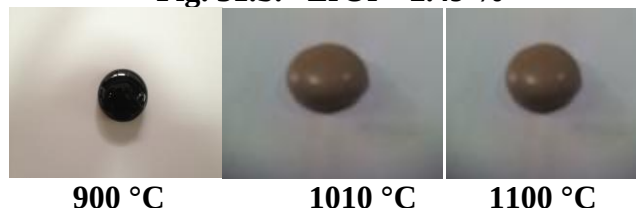


Fig. 31.c. $\text{ZrO}_2 = 3.50$ %



900 °C 1010 °C 1100 °C

Fig. 31.d. $\text{ZrO}_2 = 4.50 \%$



900 °C 1010 °C 1100 °C

Fig. 31.e. $\text{ZrO}_2 = 5.00 \%$



900 °C 1010 °C 1100 °C

Fig. 31.f. $\text{ZrO}_2 = 5.7 \%$



900 °C 1010 °C 1100 °C

Fig. 31.g. $\text{ZrO}_2 = 6.4 \%$

Figure 31: Aspects des vitrocéramiques pour différentes teneurs en ZrO_2 , pour les températures T_c de 900, 1010 et 1100 °C.

II.3.1.2. Densité

Nous avons mesuré la densité des matériaux en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe II.2.1.2, la densité des vitrocéramiques en fonction de la teneur en ZrO_2 et de la température de croissance des grains T_c est donnée au tableau 9.

Tableau 9: Evolution de la densité des vitrocéramiques d (g/cm^3) en fonction de la teneur en ZrO_2 des matériaux et de la température de croissance des grains.

Teneur en ZrO_2 (%)	1.00	2.49	3.50	4.50	5.00	5.70	6.40
T_c (°C)							
900	2.7873	2.7615	2.8603	2.8835	2.8959	2.9471	2.9829
1010	2.9132	2.9229	2.9248	2.9289	2.9316	2.9945	2.9980
1100	2.9192	3.4211	3.0183	3.0237	3.5299	3.0399	3.0537

D'une façon générale, on constate que la densité des matériaux augmente avec l'augmentation de la teneur en ZrO_2 et de la température de cristallisation T_c .

La température de cristallisation semble faire augmenter la densification des matériaux.

Nos valeurs sont comparables à celles données par plusieurs auteurs dans la littérature qui sont comprises entre 2 et 4 g/cm³.

I. Kansal et al [79], ont étudié l'influence des rapports molaires SiO₂/CaO et CaF₂/P₂O₅ sur le comportement thermique de verres de base synthétisées dans le système SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅-Na₂O-CaF₂ lors de la cristallisation. Ils ont trouvé des valeurs de densité pour des vitrocéramiques contenant les cristaux de diopside (CaMgSi₂O₆), fluorapatite (Ca₅(PO₄)₃F) et wollastonite (CaSiO₃) de : 2.730 ± 0.003 (g/cm³), 2.840 ± 0.009 g/cm³ et de 2.930 ± 0.006 g/cm³, respectivement [79].

M.A. Sainze al. [80] rapportent des valeurs de densité de vitrocéramiques germées dans le système : SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃, de 3.08 g/cm³ pour la composition de 6.52 %Y– 11.95% Al₂O₃ - 17.93 % Si – 63.57 % O ; et de 3.42 g/cm³ pour la composition de 10.00 % Y–15.00 % Al– 12.50 % Si – 62.50 % O [80].

Les travaux de M.M. Ojovan et al. [8] rapportent des densités de 2.7 g/cm³ pour un verre borosilicate, et 2.6 g/cm³ pour un verre phosphate, destinés à synthétiser des vitrocéramiques de confinement des déchets radioactif de haute activité.

II.3.2. Caractérisations microstructurales

II.3.2.1. Identification des phases cristallines dans les matériaux

En suivant le mode opératoire décrit au paragraphe II.2.2.1, nous avons analysé les échantillons par diffraction des rayons X, en fonction de la teneur en ZrO₂ et de la température de croissance des grains Tc.

Les spectres de diffraction des rayons X sont donnés en Annexe II. Le traitement des résultats par le logiciel X'Pert High Score [59] a donné l'identification des phases cristallines dans chaque cas. Les résultats sont donnés au tableau 10. Les fiches JCPDS d'identification correspondantes sont données en Annexe I.

A la température de cristallisation la plus basse qui est de 900 °C, et pour les teneurs en ZrO₂ les plus basses dans les vitrocéramiques, les phases contenant le Zr (en particulier la zirconolite) sont peu abondantes dans les cristaux germés. Elles atteignent une concentration significative, lorsque la teneur en ZrO₂ dans les vitrocéramiques atteint 3.50 %.

A la température de cristallisation intermédiaire de 1010 °C, les phases contenant le Zr, en particulier la zirconolite, sont prépondérante dans le milieu cristallin, et ce dès la teneur la plus basse de 1 % en ZrO₂.

Cependant, ce n'est qu'à partir de 2.49 % en ZrO₂, qu'apparaît la zirconolite de squelette CaZrTi₂O₇, avec des teneurs significatives. Pour la majorité des vitrocéramiques, on dépasse les 65 % de zirconolite, avec en plus des phases supplémentaires riches en Zr.

La zirconolite semble même être le cristal majoritaire pour les vitrocéramiques pour les teneurs en ZrO₂ importantes (> 3.5 %), pour cette température de cristallisation.

A la température de cristallisation la plus élevée de 1100 °C, les phases contenant le Zr, sont prépondérante dans le milieu cristallin, pour l'ensemble, et ce dès la teneur la plus basse de 1 % en ZrO₂.

On remarque toutefois que la structure la plus stable de la zirconolite (2M) apparaît de manière prépondérante, au-delà de 4.5 % de ZrO₂ dans le matériau.

Des travaux de la littérature, qui rapportent la germination de phases contenant Zr dans des vitrocéramiques, ayant utilisé une température de cristallisation de 1000 °C ; mettent en évidence la co-existence de la zirconolite et d'une phase cristalline de structure de type fluorine. Cette phase correspond en fait à un état très désordonné de la zirconolite au niveau de la distribution des cations Ca^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} dans les différents sites cationiques de la structure présentée.

Ce désordre qui est attribuable à une température de traitement thermique relativement basse, disparaît progressivement lorsque T_c augmente [82, 83]. Pour notre matériau, la sélectivité de la phase zirconolite par rapport aux autres phases contenant du Zr est réalisée pour la température intermédiaire de 1010 °C, cette température est proche de celle donnée dans la littérature, malgré la nature différente des vitrocéramiques (T_g et T_c différents).

Nous pouvons conclure que la température la plus basse de cristallisation $T_c = 900$ °C ne favorise pas la germination des phases riches en Zr, surtout la zirconolite, en particulier pour les teneurs en ZrO_2 les plus basses, dans les vitrocéramiques.

C'est la température de cristallisation intermédiaire de 1010 °C, qui conduit à plus de sélectivité dans la germination de la zirconolite dans les vitrocéramiques.

Globalement, les températures de cristallisation de 1010 et 1100 °C conduisent à la germination de phases résistantes aux radiations, riches en Zr [68, 69].

Le meilleur traitement thermique, c'est-à-dire celui qui est le plus sélectif vis-à-vis de la formation des phases d'intérêt, semble être celui qui comprend une température de cristallisation $T_c = 1010$ °C.

II.3.2.2. Analyse par spectroscopie FTIR

En suivant le mode opératoire décrit au paragraphe II.2.2.2., nous avons analysé les échantillons par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, en fonction de la teneur en ZrO_2 et de la température de croissance des grains T_c .

Les spectres FTIR des vitrocéramiques avec différentes teneurs en ZrO_2 , sont donnés aux figures 32, 33 et 34, pour les températures de céramisation de 900, 1010 et 1100 °C, respectivement.

Comme pour l'analyse DRX, l'analyse FTIR des vitrocéramiques met en évidence la similarité de composition, à travers les bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels des phases constituants les matériaux, avec de légers décalages.

En particulier, les vibrations des liaisons Si-O-Si et SiO_2 amorphe, autour de 1060 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} , respectivement [71] ; les vibrations de faible absorption autour de 680 cm^{-1} et entre (800 et 810) cm^{-1} , des liaisons Si-O-Si.

On observe autour de 750 cm^{-1} la bande caractéristique de la structure annulaire des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$.

Il est probable que le pic observé à 920 cm^{-1} correspond à la vibration des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$, les faibles absorptions entre (640 - 692) cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des octaèdres $[\text{AlO}_6]$, et celles à 839 cm^{-1} aux tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ [72].

Il en est de même dans la région du spectre allant de 1100 à 1200 cm^{-1} , où la large bande observée peut indiquer la présence de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$.

La vibration d'élongation Ti-O apparaît à 480 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption à 470 cm^{-1} correspondent aux vibrations de Zr-O [74]. Une bande d'absorption à 1380 cm^{-1} correspond à la vibration de Ba-O [74]. A 1173 cm^{-1} , on observe la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-P-O, et à 1257 cm^{-1} , la vibration d'élongation symétrique de la liaison phosphatée P=O.

Nous pouvons conclure que la variation de la température de cristallisation a très peu d'influence sur la structure des vitrocéramiques synthétisées, pour l'ensemble des teneurs en ZrO_2 .

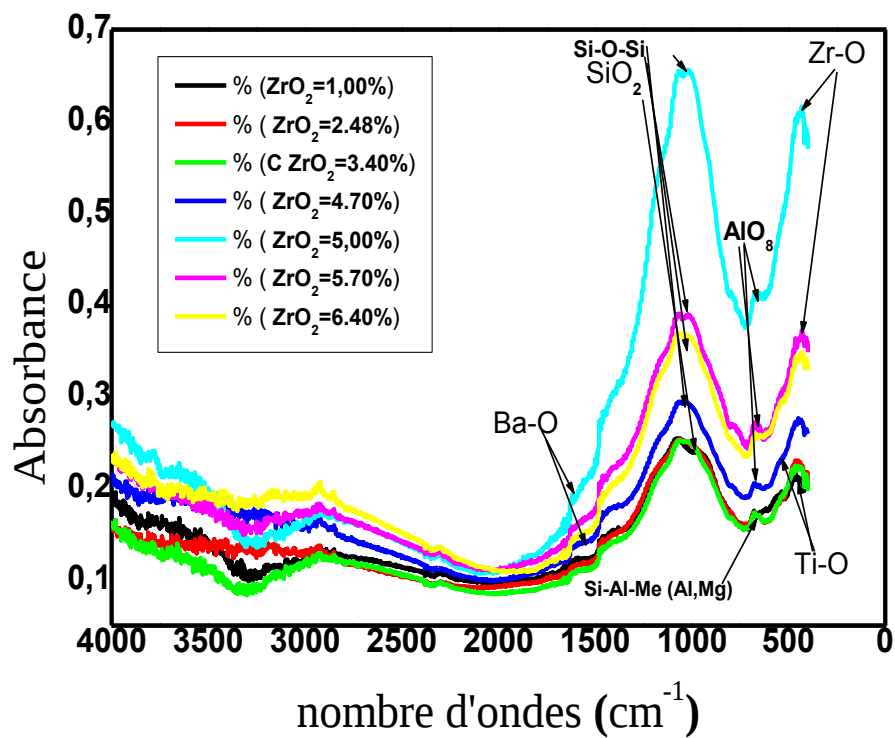


Figure 32: Spectres FTIR des vitrocéramiques à différentes teneurs en ZrO_2 , pour $T_c = 900^\circ\text{C}$

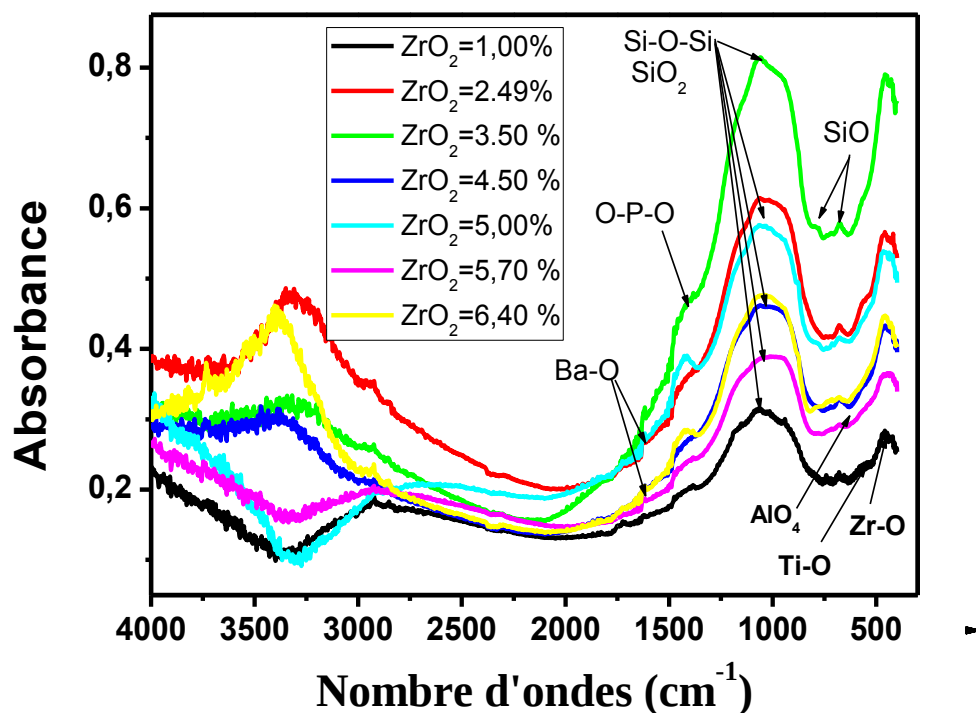


Figure 33: Spectres FTIR des vitrocéramiques à différentes teneurs en ZrO_2 , pour $T_c = 1010^\circ\text{C}$

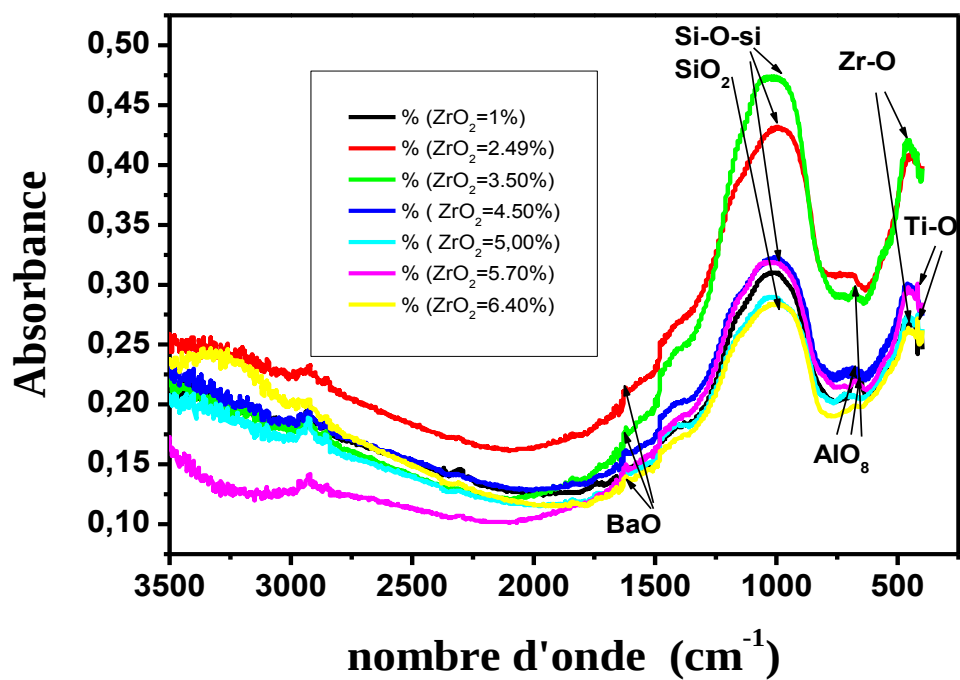


Figure 34: Spectres FTIR des vitrocéramiques à différentes teneurs en ZrO_2 , pour $T_c = 1100^\circ\text{C}$

II.3.2.3. Observation par microscopie électronique à balayage

En suivant le mode opératoire décrit au paragraphe II.2.2.3., nous avons effectué les observations des vitrocéramiques en fonction de la teneur en ZrO_2 et de la température de croissance des grains T_c .

Les micrographies MEB des différentes vitrocéramiques synthétisées sont données aux figures 35 à 41.

Pour l'ensemble des teneurs en ZrO_2 , l'évolution de la microstructure des matériaux en fonction de la température de cristallisation, confirme les résultats obtenus par analyse DRX.

En effet, on voit bien la bonne cristallisation des matériaux pour les températures élevées de cristallisation, à savoir $T_c = 1010$ et 1100 °C.

Ces résultats sont en accord avec ceux de plusieurs travaux de la littérature qui décrivent l'évolution de la structure dendritique de la zirconolite avec la température de cristallisation, dans des vitrocéramiques nucléaires riches en ZrO_2 .

Aussi, P. Loiseau et al. [81] ont étudié une vitrocéramique riche en ZrO_2 dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ et ont montré que ce changement de la microstructure a été progressif entre 1050 et 1200 °C. Ceci peut être dû à la diminution de la viscosité de liquide surfondu avec la température, et aux procédés de croissance contrôlée de diffusion; la composition de la zirconolite étant très différente de celle des verres de base utilisés. La morphologie dendritique disparaît et les cristaux croissent et donnent des formes allongées ou arborescentes.

En outre, la microstructure des cristaux de zirconolite formés entre 1010 et 1100 °C évolue de manière progressive d'une morphologie dendritique avec une quantité importante de verre résiduel entre les branches des cristaux à des cristaux allongés en forme de plaquettes [84].

D'autres évolutions microstructurales similaires de croissances de grains dans le système $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO}$ ont été observées avec la température et dont le processus de cristallisation était incongru [63, 84, 85].

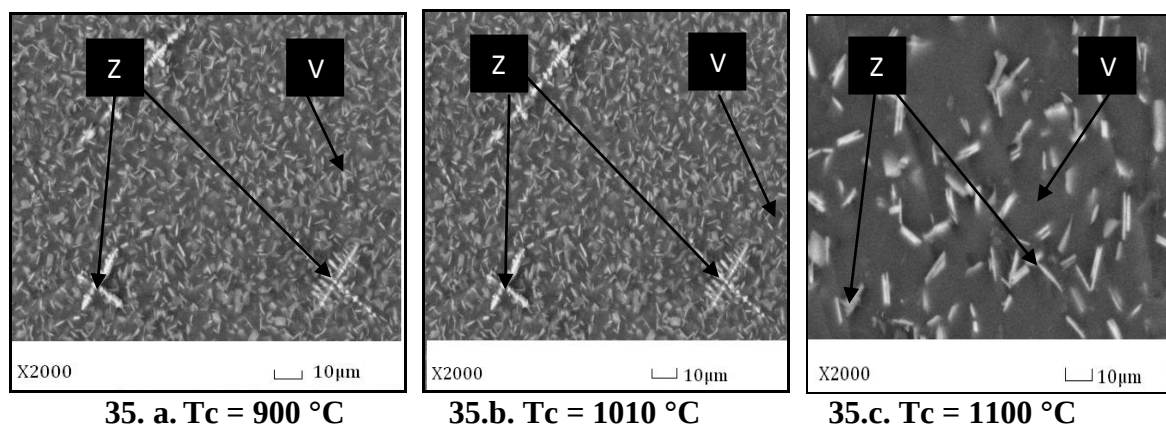


Figure 35 : Les micrographies MEB de la vitrocéramique à 1.00 % de ZrO_2

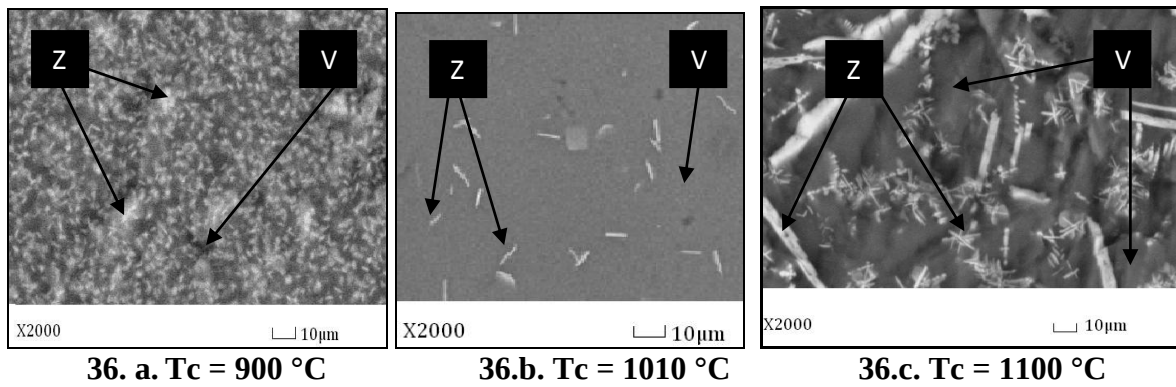


Figure 36 : Les micrographies MEB de la vitrocéramique à 2.49 % de ZrO_2

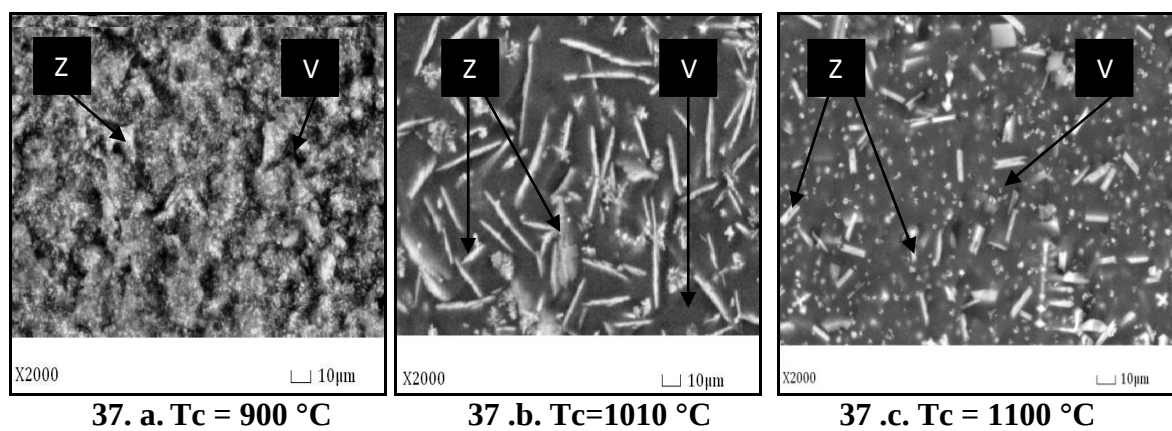


Figure 37 : Les micrographies MEB de la vitrocéramique à 3.50 % de ZrO_2

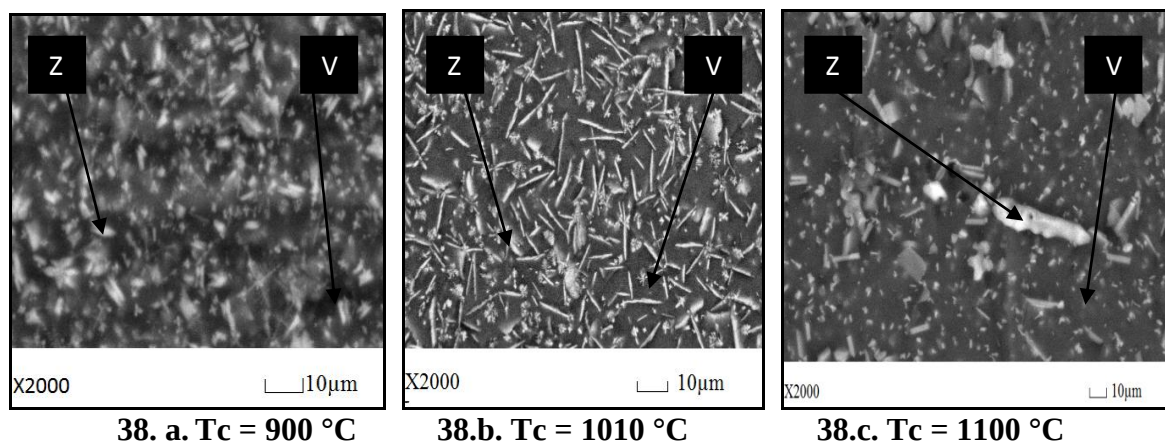


Figure 38: Les micrographies MEB de la vitrocéramique à 4.50 % de ZrO_2

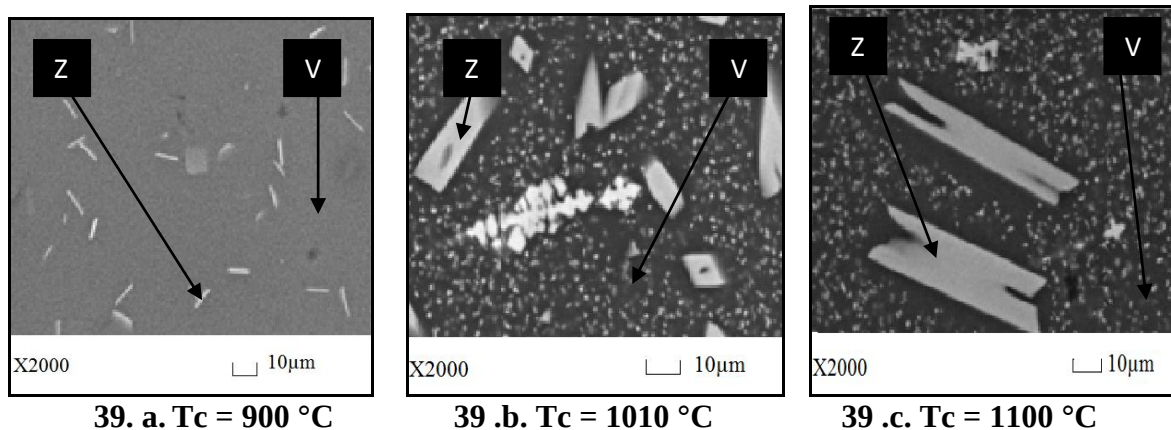


Figure 39 : Les micrographies MEB de la vitrocéramique à 5.00 % de ZrO_2

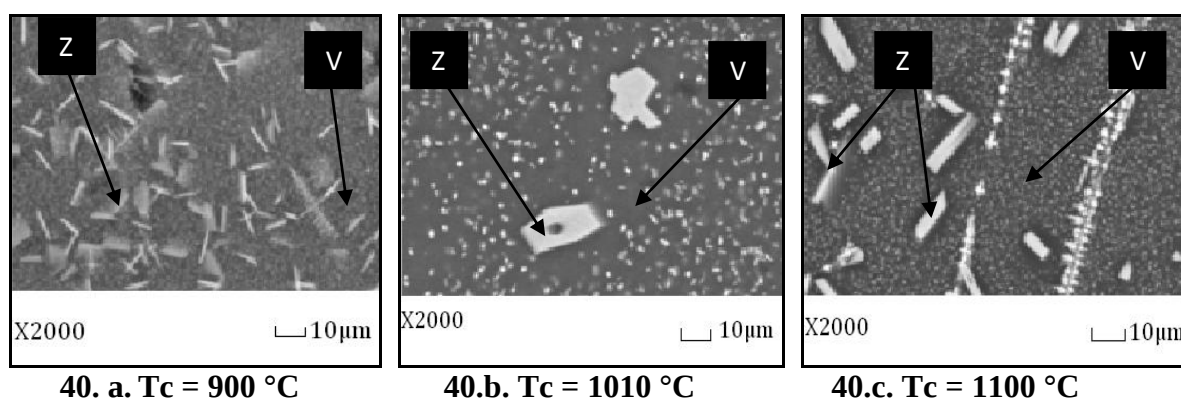


Figure 40: Les micrographies MEB de la vitrocéramique à 5.70 % de ZrO_2

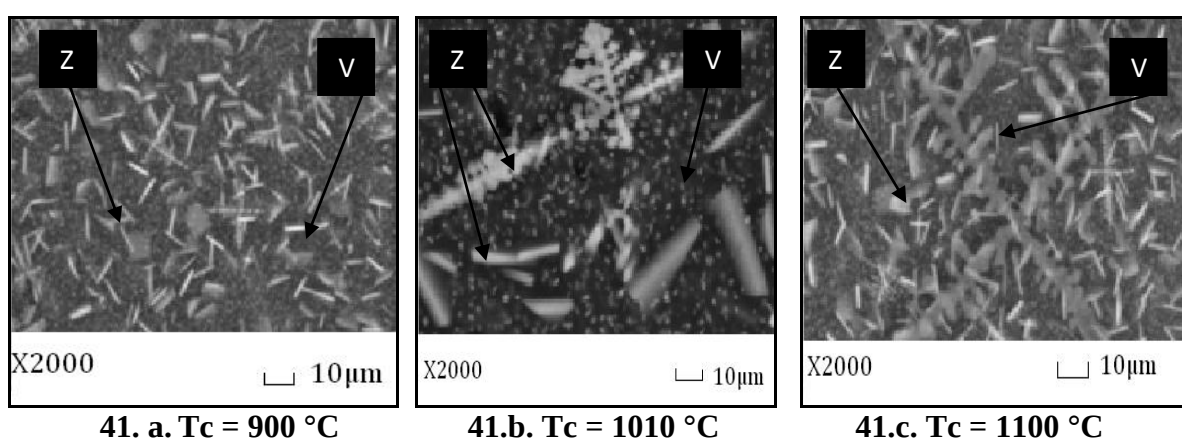


Figure 41: Les micrographies MEB de la vitrocéramique à 6.40 % de ZrO_2

II.3.2.4. Analyse par calorimétrie à balayage différentiel

Les analyses par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont réalisées en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe II.2.2.4.

Les spectres DSC des matériaux pour les trois températures de cristallisation, et différentes teneurs en ZrO_2 sont donnés aux figures 42, 43 et 44.

Les principales transformations allotropiques des cristaux constituant les vitrocéramiques, pour les différents traitements de cristallisation, sont données au tableau 11.

Si l'on observe les transformations allotropiques des cristaux en fonction du traitement thermique de cristallisation, les pics observés dans la gamme 928-999 °C sont attribués aux transformations allotropiques monocliniques/tétraogonales des divers oxydes de Zr, qui ont pu se former dans le mélange.

On remarque que les transformations associées aux phases de Zr sont visibles pour la plupart des teneurs en ZrO_2 des matériaux, sauf pour le matériau à 3.50 % de ZrO_2 pour la température T_c la plus basse (900 °C), où on ne retrouve pas cette transformation.

En outre, on observe pour les températures de T_c de 900 et 1100 °C, des transformations allotropiques entre 480 et 787 °C.

Ces transformations sont probablement des réarrangements structuraux des oxydes majoritaires des mélanges réactionnels.

Tableau 11 : Températures des transformations allotropiques (°C) des phases cristallines des matériaux en fonction de la composition et de la température T_c

Teneur en ZrO_2 (%)	T_c (°C)		
	900	1010	1100
1.00	979.51	941.36	---
2.49	---	965.06	787.45 et 981.80
3.50	576.23	999.10	---
4.50	---	965.88	625.00 et 712.41 et 930.27
5.00	---	981.28	528.69 et 760.96 et 933.23
5.70	798.40 et 995.69	928.66	---
6.40	480.89 et 997.18	959.9	---

En effet, d'après les analyses DRX, pour ces deux températures de cristallisations, les phases oxydes de Zr dans le milieu cristallin ne sont pas majoritaires (tableau 10), ce qui se traduit par l'apparition des transformations allotropiques des autres constituants des matériaux.

D'autres analyses microstructurales plus poussées sont nécessaires pour élucider avec plus de précision la nature des constituants, qui donnent les pics de transformations de phases sur les spectres DSC obtenus.

Vue la complexité des mélanges réactionnels, ces oxydes n'ont pas pu être identifiés,

Des investigations plus poussées sont nécessaires pour leur identification.

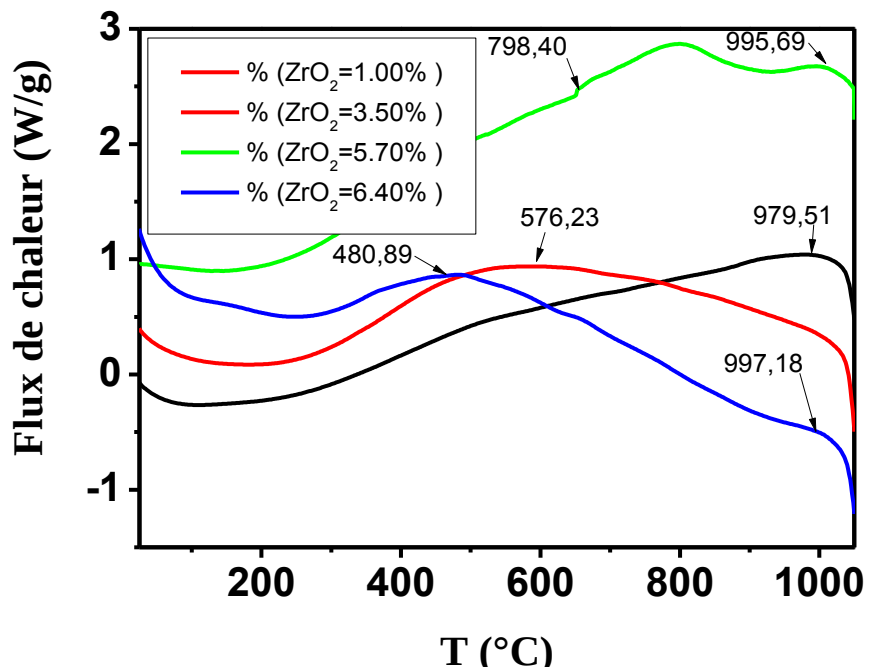


Figure 42: Diagrammes DSC des vitrocéramiques élaborées à la température T_c de 900 °C

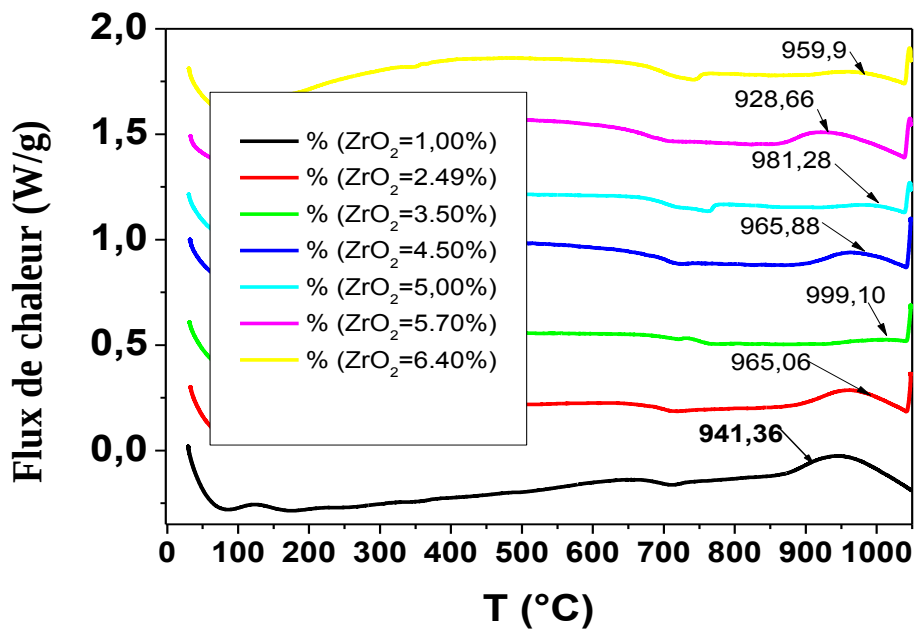


Figure 43: Diagrammes DSC des vitrocéramiques élaborées à la température T_c de 1010 °C

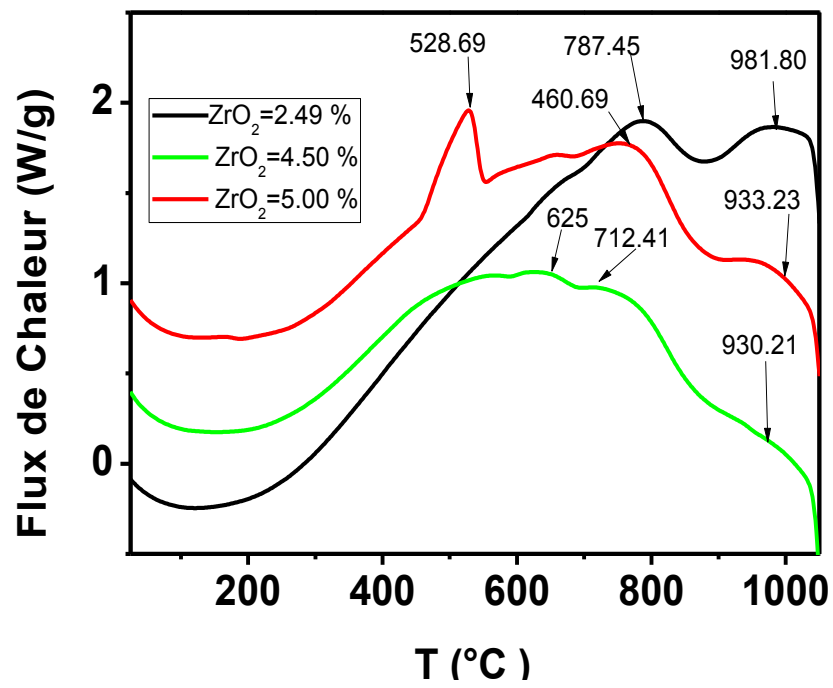


Figure 44: Diagrammes DSC des vitrocéramiques élaborées à la température T_c de 1100 °C

Conclusion Générale

Dans cette étude, des vitrocéramiques riches en cristaux contenant du Zr sont synthétisées par la méthode discontinue de fusion à 1350 °C et céramisation. Les oxydes de Zr ont une affinité pour certains radioisotopes toxiques, tels que les actinides et produits de fission. Le verre de base du matériau est un aluminosilicate riche en Zr. Les lanthanides comme le cérium et le néodyme sont utilisés comme simulateurs de radioisotopes.

Les conditions de synthèse de la vitrocéramique ont été optimisées, pour différentes teneurs en ZrO_2 dans le matériau. Ainsi, les verres obtenus ont subi un traitement de germination à 564 °C, pour l'ensemble des matériaux. Le traitement de croissance des grains a été optimisé en choisissant trois températures de cristallisations différentes, en l'occurrence : 900, 1010 et 1100 °C.

En prenant pour référence le traitement thermique à 1010 °C, les vitrocéramiques obtenues ont été caractérisées par leurs propriétés physiques, et microstructurale, au moyen de différentes techniques spectroscopiques afin de déterminer la meilleure vitrocéramique dopée au Zr.

Pour l'ensemble des matériaux, et après traitement de cristallisation, les échantillons qui avaient un aspect vitreux deviennent opaques. On a pu mettre en évidence l'existence de processus de cristallisation différents dans la masse du verre, et à partir de sa surface.

En outre, on observe une couche cristallisée de surface dont l'épaisseur dépend de la température de cristallisation choisie, et de la teneur en agent nucléant principal (ZrO_2).

Pour l'ensemble des vitrocéramiques, et pour les trois traitements thermiques de cristallisation, on constate que la densité augmente avec la teneur en ZrO_2 . Cet élément étant lourd, il fait augmenter la densité des vitrocéramiques. Cette augmentation est significative lorsqu'on passe de 5.00 à 5.70 % de ZrO_2 . Nos valeurs comprises entre 2.76 et 3.53 g/cm^3 sont représentatives de celles des matériaux de même nature cités dans la littérature.

Cependant, l'analyse microstructurale des matériaux élaborées à la température de cristallisation $T_c = 1010$ °C, montrent des particularités dans la microstructure.

En effet, pour l'ensemble des vitrocéramiques une phase majoritaire riche en ZrO_2 , de type zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) a été identifiée par analyse DRX, avec des teneurs élevées dépassant 60 % pour la teneur la plus faible en ZrO_2 . Des phases minoritaires d'oxyde de Zr (ZrO_2) et de zircon ZrSiO_4 sont également observées.

La teneur la plus élevée en zirconolite est pour la composition intermédiaire de 4.5 % de ZrO_2 , où elle dépasse 87 % de phase zirconolite dopée de deux manière différentes, en lanthanides et en alcalino-terreux, ceci est dû à la complexité du mélange réactionnel.

Pour l'ensemble, d'autres phases d'oxydes de Zr stables et résistantes à l'auto-irradiation, germent dans la vitrocéramique.

Globalement, toutes les phases cristallines apparentes, identifiées par analyse DRX, sont des phases céramiques hautement résistantes à l'auto-irradiation, comme des oxydes de Zr contenant du baryum, Ba_2ZrO_4 , etc.

L'analyse FTIR des vitrocéramiques a donné des spectres représentatifs de la composition chimique des vitrocéramiques étudiées. Elle a mis en évidence les vibrations des liaisons Si-O-Si, SiO_2 amorphe, Si-O-Métal, tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, Ti-O, Zr-O, Ba-O, et O-P-O.

L'analyse par microscopie MEB des vitrocéramiques a permis de confirmer la nature des phases cristallines majoritaires identifiées par analyse DRX, dans l'ensemble des vitrocéramiques.

Comme pour l'identification de phase, nous constatons une forte céramisation des échantillons, qui croît avec la teneur en ZrO_2 .

Nous remarquons avec clarté les arborescences caractéristiques de la germination des phases zirconolites dans la plupart des échantillons. Ce type de micrographies est fréquent dans les vitrocéramiques riches en zirconolite.

L'analyse DSC a permis de mettre en évidence les transformations allotropiques des cristaux majoritaires présents dans les vitrocéramiques, en l'occurrence la zirconolite, la zirconite ZrSiO_4 , et des oxydes réfractaires, de type ZrO_2 .

La variation de la température des transformations est attribuée au dopage de ces céramiques, qui varie avec la composition chimique de la vitrocéramique, mais également avec le traitement thermique qu'elle subit.

D'une manière générale, on observe ces transformations entre 928 et 999 °C. La fusion de la zirconolite est localisée autour de 1247.7 °C.

Pour étudier l'influence de la température de recuit sur la croissance des germes, les pastilles à teneurs variables en ZrO_2 sont céramisées aux trois températures T_c de: 900, 1010 et 1100 °C, pendant 3 h.

L'analyse microstructurale par DRX et MEB a montré les différences de structure pour les trois températures de cristallisation.

Nous constatons que la température la plus basse de cristallisation $T_c = 900$ °C ne favorise pas la germination des phases riches en Zr, surtout la zirconolite, en particulier pour les teneurs en ZrO_2 les plus basses dans les vitrocéramiques.

C'est la température de cristallisation intermédiaire de 1010 °C, qui conduit à plus de sélectivité dans la germination de la zirconolite dans les vitrocéramiques.

Globalement, les températures de cristallisation de 1010 et 1100 °C conduisent à la germination de phases résistantes aux radiations, riches en Zr.

Par contre, l'analyse FTIR a montré que la variation de la température de cristallisation a très peu d'influence sur les groupements fonctionnels apparaissant dans la structure des vitrocéramiques synthétisées, pour l'ensemble des teneurs en ZrO_2 . Ce qui confirme la similarité de composition des vitrocéramiques étudiées.

Pour l'analyse MEB et pour l'ensemble des teneurs en ZrO_2 , l'évolution de la microstructure des matériaux en fonction de la température de cristallisation, confirme les résultats obtenus par analyse DRX.

En effet, on voit bien la cristallisation des matériaux pour les températures élevées de cristallisation, à savoir $T_c = 1010$ et 1100 °C.

L'analyse DSC montre que les transformations allotropiques des cristaux en fonction du traitement thermique de cristallisation, associée aux phases du Zr sont visibles pour la plupart des teneurs en ZrO_2 des matériaux sauf pour le matériau à 3.50 % de ZrO_2 , pour la température T_c la plus basse (900 °C) où on ne retrouve pas cette transformation.

En outre, on observe pour les températures T_c de 900 et 1100 °C, des transformations allotropiques entre 480 et 787 °C. Ces transformations sont probablement des réarrangements structuraux des oxydes majoritaires des mélanges réactionnels.

D'autres analyses microstructurales plus poussées sont nécessaires pour élucider avec plus de précision la nature des constituants, qui donnent les pics de transformations de phases associés.

Cette étude a donc permis d'obtenir des vitrocéramiques à partir d'un verre de base, dans le système: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2$, contenant des phases céramiques riches en Zr, hautement résistantes à l'auto-irradiation.

Ces matériaux sont donc des candidats potentiels comme matériaux de confinement des DR, de par le double confinement des actinides/lanthanides à l'intérieur de leur microstructure.

Des investigations plus poussées devraient permettre de conclure à leur future utilisation comme matériaux de confinement des DR.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.P. Schapira, dans Les déchets nucléaires, Editeur R.Turlay. Les éditions de physique. Société Française de Physique, (1997), p.3-24.
- [2] A.Jouan, N.Jacquet Francillon, J.P. Moncouyoux «La vitrification des déchets radioactifs de haute activité en France. Etat et perspectives » Source : Verre, 00/07/1997, (3) ,4 p.4-10.
- [3] E.Vernaz, «Le cycle du combustible nucléaire» Direction de l'Énergie nucléaire,CEA-VALRHU (Marcoule), France.
- [4] F. P. Glasser, «The role of ceramics, cement and glass in the immobilization of radioactive wastes », British Ceramic Transactions., Journal. 84(1), (1985), p. 1-8.
- [5] I. W.Donald, B. L.Metcalf, R. N. J.Taylor, «The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses », *J. Mat. Science*, 32(1997), p. 5851-5887.
- [6] P. J.Hayward, «The use of glass ceramics for immobilising high level wastes from nuclear fuel recycling », *Glass Technology*, (29)4 (1988),p. 122-136.
- [7] P. J.Hayward, Glass-ceramics dans radioactive waste forms for the future, editeurs Lutze W. et Ewing R. C., Elsevier Science Publishers B. V., (1988), p. 427-493.
- [8]M. I. Ojovan, E. LEE .William, Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization DOI: 10.1007/s11661-010-0525-7, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2010.
- [9] O. Méplan et A. Nuttin, « La gestion des déchets nucléaires», Images de la Physique, IPNO Université d'Orsay, France, 2006; p : 9-17 (<http://hal.in2p3.fr/in2p3-00136563>).
- [10] Recherche et expertise de L'IRSN, Connaitre et prévenir les risques liés à la gestion des déchets, Ed : IRSN 2013, <http://www.irsn.fr/dechets/dechets-radioactifs/Pages/Definitions-classement-gestion.aspx>.
- [11] J.Teillac, Les déchets nucléaires, collection Que sais-je?, Ed. PUF, Paris, 1988.
- [12] A.Quintas, «Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare », Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 2007, P. 288.
- [13] Classification of Radioactive Waste, Safety Guide, Safety Series No. 111-G-1.1, Ed. AIEA, Vienne, 1994.
- [14] N. Bertrand, « Prévion de la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : Etude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2006, p.210.

[15] F. Massou et A. Gras, «Les politiques de gestion des déchets nucléaires dans le Monde», Mémoire de troisième année du Corps des Mines, Ecole des Mines de Paris, France, 2005.

[16] Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs 2013-2015, De l'inventaire National des déchets radioactifs et des matières valorisables à un bilan et une vision prospective des filières de gestion à long terme des déchets radioactifs en France, Ed. Autorité de Sûreté Nucléaire en France, France, 147 p, 2006.

[17] T. Vigineix, « Exploitation des spectres gamma par méthode non paramétrique et indépendante d'a priori formules par l'opérateur », thèse de doctorat, université de Caen Basse-Normandie, (2011), p. 138.

[18] N. Loffredo, « Devenir du séléniate dans les sols : Mise en évidence expérimentale et modélisation des phénomènes d'hystérèse de sorption/désorption », thèse de doctorat. université de Toulon-var, (2011), p. 263.

[19] T. Taurines, « Étude de vitrocéramiques modèles riches en CaMoO_4 pour le confinement de déchets nucléaires », thèse de doctorat, université de Paris Tech, (2012), p. 254.

[20] D. Caurant, Nucléation et Cristallisation des Matériaux Vitreux, Conférence Matériaux Ile d'Oléron, 13-17 mai 2013.

[21] E. Janots, « Propriétés thermochimiques et relations de phase des minéraux de terres rares : stabilité dans le milieu naturel et application au stockage des actinides en contexte géologique » Thèse de Doctorat, l'Université Paris XI, U.F.R. Scientifique d'Orsay, CEA, 2004.

[22] INSU. "Cycle forage". www.insu.cnrs.fr/static/st/prospectives/2002-2006/pst-dechets.pdf

[23] C. Fillet, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, H. Rabiller, «Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides », Comptes Rendus Chimie, (7) 12, (2004), p.1165-1172.

[24] D. Bregiroux. «Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite Application au conditionnement des actinides mineurs ».thèse de doctorat, Université de Limoges, (2005)

[25] J.Gu, G.Y.Chao, S.Tang. «Un nouveau minéral–la fluorbritholite-(Ce) ». American. Mineralogist.56, (1971), p : 1855-1866; version traduite pour le Journal de l'Université de Technologie Wuhan 9 (3) (1994), p : 9-14

[26] B.E. Burakov, «Development of fluorapatite as a waste form». Rapport final du Khlopin Radium Institut, Saint-Petersburg (2004).

[27]H. Guillemot, «Une centrale nucléaire de deux milliards d'années au secours de nos déchets radioactifs ». Science et Vie, 897, (1992), p 46-53

[28] J.G. Weissman and A.J. Nikischer, "Encyclopedia of Minerals CD-ROM". 2nd Ed. Of Excalibur Mineral Company, Herwig Pelckmans, Los Angeles (1990).

[29] D. Caurant, V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gouriera, T. Charpentierb, S. Esnoufc, T. Advocat. «Modifications structurales et défauts ponctuels paramagnétiques induits par irradiation électronique externe de la hollandite $\text{Ba}_{1.16}\text{Al}_{2.32}\text{Ti}_{5.68}\text{O}_{16}$ ». MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France

[30] C. Sabathier, « Effets de l'irradiation dans une Pérovskite: utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides ». Thèse de Doctorat, Université de PARIS XI ORSAY, (2003).

[31] R. R. Parrish, «U–Pb dating of monazite and its application to geological problems». Canadian Journal of Earth Sciences, 27 (1990), p: 1431–1450

[32] N. Kamel, D. Moudir, Z. Kamel, A. Djerridi, S. Mouhamou, A. Benmounah, R. Souag, M. Taouinet, H. Ait-Amar, «Effect of the Ce content on a nuclear waste glassy matrix in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-}$ and TiO_2 , synthesized a low melting temperature» Journal of Materials Science and Engineering A 3 (4) (2013), p:209-223.

[33] N. Kamel, D. Moudir, Z. Kamel, H. Aït-Amar, «Synthesis and characterization of a neodymium zirconate pyrochlore doped with ytterbium: $(\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.25$ and 0.4) », Journal of Materials Science and Engineering B3(1) (2013) p :1-12.

[34] N. Kamel, K. Remil, M. Arabi, Z. Kamel, A. Zahri, S. Metahri«Effect of the synthesis method on the properties of a Pb-bearing (Y–Gd–Ce) rare-earth phosphate used for the confinement of high-level radioactive waste», Journal of Nuclear Materials 401 (2010), p: 104–112.

[35] N. Kamel, H. Aït-Amar, A. Zahri, «The use of a soaking procedure combined with the sintering process to reach a high cerium content in a cerium-bearing Y-britholite»Progress in Nuclear Energy, 49 (2007) p. 351-364.

[36] N. Kamel, H. Aït-Amar, «Study of the dissolution of three synthetic minerals: zirconolite, Y-britholite and monosilicate fluorapatite», Annales de Chimie Sciences des Matériaux, 32 (2007) 547-559.

[37] N. Kamel, H. Aït-Amar, Z. Kamel, N. Souami, S. Telmoune, S. Ouarezki«On the basic properties of an iron-based simulated cermet inert matrix fuel, synthesized by a dry route in oxidizing conditions», Progress in Nuclear Energy, 48 (2006), p: 590-598.

[38] N. Kamel, H. Aït-Amar, M. Taouinet, C. Benazzouz, Z. Kamel, H. Fodil-Cherif, S. Telmoune, R. Slimani, A. Zahri, D. Sahel«Comparative study of simulated zirconia inert matrix fuel stabilized with yttrium, lanthanum or praseodymium: synthesis and leaching tests», Progress in Nuclear Energy, 48 (2006), p: 70-84.

[39] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, « Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion», The Journal of Electrochemical Society, Solid-state science and technology 122 (1), (1975), p: 101.

[40] P.W. McMillan, «The properties of glass-ceramics» J.P. Roberts, P. Popper (Eds.), Glass Ceramics, Academic Press, London (1964), pp. 155–244.

[41] J. Qiu, A. Makishima, «Rare-Earth Containing Nanocrystal Precipitation and Up-conversion Luminescence in Oxyfluoride Glasses» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (9) (2005), p. 1541–1545.

[42] M. Nogami, A. Ohno, « Laser precipitation of SnO₂ nanocrystals in glass and energy transferred-fluorescence of Eu³⁺ ions», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 (2003) p: 264-267.

[43] F. Goutaland, M. Mortier, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, A. Boukenter, Y. Ouerdane, «UV-assisted crystallisation of tellurite and germanate-based glasses» *Optical Materials*, 28 (11), (2006), p: 1276-1279.

[44] G. Dantelle, «Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides Matériaux nano-composites luminescents à 1.5µm», thèse de doctorat. Université de Paris VI, 2006, p. 257.

[45] D.R. Uhlmann, A.G. Kolbeck, «phase separation and revolution in concept of glass structure », *Phys. Chem. Glasses*, 17 (5), (1976), p: 146-158.

[46] J.W. Cahn, «Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems», *The Journal of Chemical Physics*, 42(1) (1965), p: 93-99.

[47] H.C. Yang, H.C. Zeng, Lattice strain directed synthesis of anatase TiO₂ single-crystal microplatelet arrays on alpha-MoO₃ (0 1 0) template, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, Vol. 108, p. 819-823.

[48] J. Zarzycki, «Les verres et l'état vitreux», Ed. Masson - Paris, (1982), p : 284-285.

[49] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel, « New progresses in transparent rare earth glass ceramic doped » , *Optical Materials*, 16 (2001), p:255-267

[50] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, «Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition», *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284 (2001), p. 85

[51] O. Peron, « Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés : élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares: thèse de doctorat, Maine, (2007), p.261

[52] A. Biswas, G.S. Maciel, C.S. Friend, P.N. Prasad, « Upconversion properties of a transparent Er³⁺–Yb³⁺ co-doped LaF₃–SiO₂ glass-ceramics prepared by sol–gel method» *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003), p. 393

[53] S.J.L. Ribeiro, C.C. Araujo, L.A. Bueno, R.R. Gonçalves, Y. Messaddeq, « Sol-gel Eu³⁺/Tm³⁺ doped transparent glass-ceramic waveguides» *Journal of Non Crystalline Solids*, 348 (2004) p.180

[54] D.Chen, Y.Wang, Y.Yu, E. Ma, L. Zhou, «Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing Er³⁺: BaF₂ nanocrystals», *Journal of Solid State Chemistry*. 179 (2006), p. 532

[55] Y. Ledem, « Verres et vitrocéramiques à base de chalc – halogénures dopes par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible », thèse de doctorat, université de Rennes 1, (2008), p.192

[56] D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez, C.Gervais, « Effect of Al_2O_3 concentration on zirconolite ($\text{Ca}(\text{Zr,Hf})\text{Ti}_2\text{O}_7$) crystallization in $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ glasses », Journal of Materials Science (42), (2007) p: 8558-8570

[57] http://www.zpag.net/Mineraux/mineraux_densite.htm

[58] (PDF) Mireille Parent, Université de Montréal, Diffraction des rayons X

[59] Philips X'Pert High Score Package, Diffraction Data CD-ROM, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2004.

[60] P.Leveque « Caractérisation des matériaux et composants », revue université de Louis Pasteur, France, 2007.

[61] S. Mermoul, « Etude de l'influence de l'argent sur les transformations ordre-désordre et désordre – ordre dans le système Cu –Au » Mémoire Magister, Université Mentouri Constantine, (2009).

[62] Y. Mouheb, «Essais de synthèse de vitrocéramiques à base de Ti et de Zr, utilisées pour le confinement des radioéléments contenus dans les solutions de déchets radioactifs : Variations des quantités de Ti et Zr, et du rapport Ca/Mg», Rapport Scientifique interne, CRNA, 2012.

[63] G.W.Scherer., dans Materials Science and Technology Vol. 9. «Glasses and amorphous materials. A comprehensive treatment». Editeurs R. W.Cahn, P.Haasen, E. J.Kramer, Volume editor Zarzycki J., (1991), p 128

[64] A. Quintas, W. O. Majerus, D. Caurant, «Crystallization of a Rare Earth-Rich Aluminoborosilicate Glass With, Varying $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ Ratio», Journal of the American Ceramic Society 90, (2007), P: 712–719

[65] J.Seokju, K. Seunggu, «Influence of MgO/CaO ratio on the properties of $\text{MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass–ceramics for LED packages» Ceramics International 38S (2012), S543–S546

[66] M.Goswami, T Mirza, A.Sarkar, S. Manikandan, S.Angeeta, S.L.Verma, K.R Gurumuthy, V. K Shrikhande and G.P. Kothiyal, «Preparation and characterization of magnesium – aluminium -silicates glass ceramic» ; Indian Bulltin.Materials.Sciences. 23(5), 2000, p: 377-382.

[67] P.B.Rose. D.I.Woodward. M.I. Ojovan. «Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line.journal of non- crystalline solids». 357, (2011), p: 2989-3001

[68] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet, « Crystallization study of $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ -rich $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ glasses Part I Preparation and characterization of zirconolite-based glass-ceramics», Journal of Materials Science ,38 (2003) ,p:843– 852

[69] I. Bardez, P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet, « Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ($\text{CaHfTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité », Conference Matériaux 2002, 21-25 October 2002, Tours (France) 03/2014;

[70] Omnic software, version 5.12, Nicolet instrument, 1992-2001.

[71] N. Nagai, H. Hashimoto, « FTIR-ATR study of depth profil of SiO_2 ultra-thin films », Applied Surface Science 172 (2001) p: 307–311.

[72] R. Petrovic, D. Janackovic, S. Zec, S. Drmanic, L.J. Kostic-Gvozdenovic, « Crystallization behavior of alkoxy-derived cordierite gels », Journal of Sol Gel Science and Technologie, 28 (2003) ,p:111–118

[73] M. Sales, J. Alarson, « Crystallization of sol-gel de- 26. Derived glass ceramic powders in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. Part II: Cordierite », Journal of Materials Science 30 (1995), p: 2341–2347.

[74] H. Joe, A. Vasudevan, G. Aruldas, A. Damodaran, K. Warrier, « FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol-gel aluminium titanate », Journal of Solid State Chemistry 131 (1997) 181–184.

[75] S. Pardis. « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique ». Thèse de doctorat. Paris. France. 2011

[76] D. R. Lide, handbook of chemistry and physics, CRC, 89 Ed, 2008, p: 9-50

[77] W.G. Burns, H.E. Sims, J. of Chem. Soc. Faraday Trans., "Effect of Radiation Type in Water». Vol.77, (1981), p: 2803-2813.

[78] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet « Crystallization study of (TiO_2 , ZrO_2)-rich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses Part II Surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (DTA) » ,Journal of Materials Science 2003, (38)4, pp: 853-864

[79] I. Kansal, D. U. Tulyaganov, A. Goel, M. J. Pascual, J. M.F. Ferreira, « Structural analysis and thermal behavior of diopside–fluorapatite– wollastonite-based glasses and glass–ceramics », Acta Biomaterialia 6-11, (2010), p: 4380–4388

[80] M.A. Sainz, P. Miranzo, M.I. Osendi « Sintering behaviour and properties of YAlSiO and YAlSiON glass-ceramics », Ceramics International 37, (2011), p:1485–1492

[81] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet, « Nouvelles matrices vitrocéramiques silicatées renfermant de la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement des déchets nucléaires à vie longue », Verre 7, 1 (2001) p.8

[82] E. R. Vance. C. J.; Ball, M. G.; Blackford., D. J.; Cassidy, K. L. Smith ; « Crystallization of zirconolite from an alkoxide precursor », Journal of Nuclear Materials 175(1990), p.58-66

[83] M. Mahmoudysephehr and V. K. Marghussian « $\text{SiO}_2\text{--PbO--CaO--ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--(B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O)}$ », A New Zirconolite Glass–Ceramic System: Crystallization Behavior and Microstructure Evaluation», Journal of the American Ceramic Society, (92)7, 2000, p : 1540–1546

[84] D.R.Uhlmann, in « Nucleation and Crystallization in Glasses», vol. 4: Advances in Ceramics, edited by J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and G. H. Beall (American Ceramic Society, 1982) p. 357

[85] R. J. Kirkpatrick, L. Klein, D. R. Uhlmann and J. H. Hays, « Rates and processes of crystal growth in the system anorthite-albite», Journal of Geophysical Research 84, (B7), (1979) p: 3671-3676,

ANNEXE I

Fiche JCPDS 00-034-0167

Name and formula

Reference code:	00-034-0167
Mineral name:	Zirconolite-2M
PDF index name:	Calcium Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula:	$\text{CaO}_7\text{Ti}_2\text{Zr}$
Chemical formula:	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/c
Space group number:	15
a (Å):	12,4310
b (Å):	7,2240
c (Å):	11,4830
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	100,3300
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,44
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	1014,48
Z:	8,00
RIR:	3,49

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Corrosion
Quality:	Calculated (C)

Comments

Sample source:	Specimen from Kaiserstuhl carbonatite, Germany.
Analysis:	Microprobe analysis (wt.%): Nb ₂ O ₅ 15.7, TiO ₂ 22.7, ZrO ₂ 34.8, ThO ₂ 4.1, UO ₂ 1.4, FeO 2.28, Fe ₂ O ₃ 5.32, CaO 12.5, Ln 0.9, minor MnO.

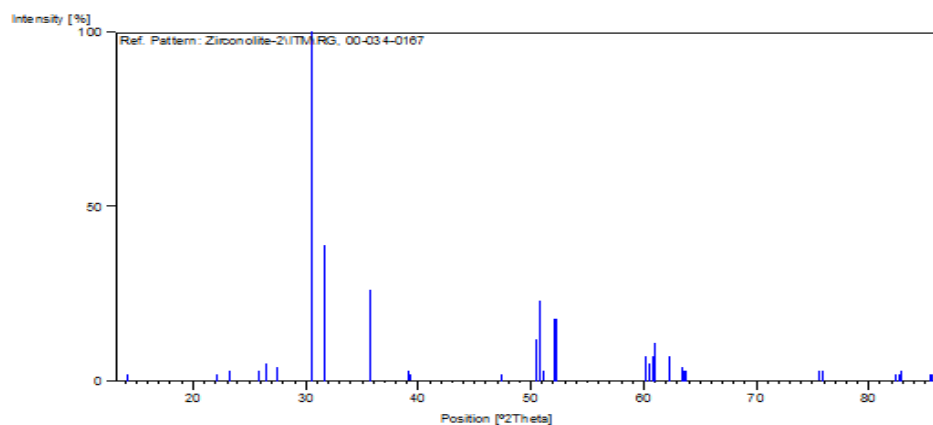
References

Primary reference: Smith, D., Zolensky, Penn State University, University Park,
 Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1982)
 Unit cell: Sinclair, W., Eggleton., *Am. Mineral.*, **67**, 615, (1982)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6,22000	14,228	2,0
2	1	1	2	4,00400	22,184	2,0
3	2	0	2	3,82200	23,254	3,0
4	0	2	1	3,44000	25,879	3,0
5	-1	1	3	3,36000	26,507	5,0
6	3	1	1	3,24500	27,464	4,0
7	2	2	1	2,93100	30,474	100,0
8	0	0	4	2,82400	31,658	39,0
9	-2	2	3	2,51300	35,700	25,0
10	4	0	2	2,50700	35,788	26,0
11	2	2	3	2,29700	39,188	3,0
12	-4	0	4	2,28900	39,330	2,0
13	0	2	5	1,91550	47,424	2,0
14	0	4	0	1,80600	50,494	12,0
15	-6	2	1	1,79720	50,759	23,0
16	-3	1	6	1,78260	51,205	3,0
17	2	2	5	1,75350	52,118	18,0
18	-4	0	6	1,74940	52,249	18,0
19	-4	4	2	1,53550	60,220	7,0
20	8	0	0	1,52870	60,516	5,0
21	0	4	4	1,52150	60,832	7,0
22	6	2	3	1,51690	61,036	11,0
23	-2	2	7	1,48900	62,306	7,0
24	4	4	2	1,46540	63,425	4,0
25	3	3	5	1,46180	63,600	3,0
26	-8	0	4	1,45830	63,770	3,0
27	-4	4	6	1,25650	75,621	3,0
28	8	0	4	1,25360	75,827	3,0
29	2	6	1	1,17070	82,292	2,0
30	8	4	0	1,16680	82,627	2,0
31	-10	2	3	1,16410	82,861	3,0
32	-8	4	4	1,13460	85,518	2,0
33	10	2	1	1,13300	85,668	2,0

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-073-1441

Name and formula

Reference code: 01-073-1441
ICSD name: Zirconium Oxide
Empirical formula: O_2Zr
Chemical formula: ZrO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: $P4_2/nmc$
Space group number: 137

a (Å): 3,6400
b (Å): 3,6400
c (Å): 5,2700
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,86
Volume of cell (10⁶ pm³): 69,83
Z: 2,00

RIR: 9,46

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 023928

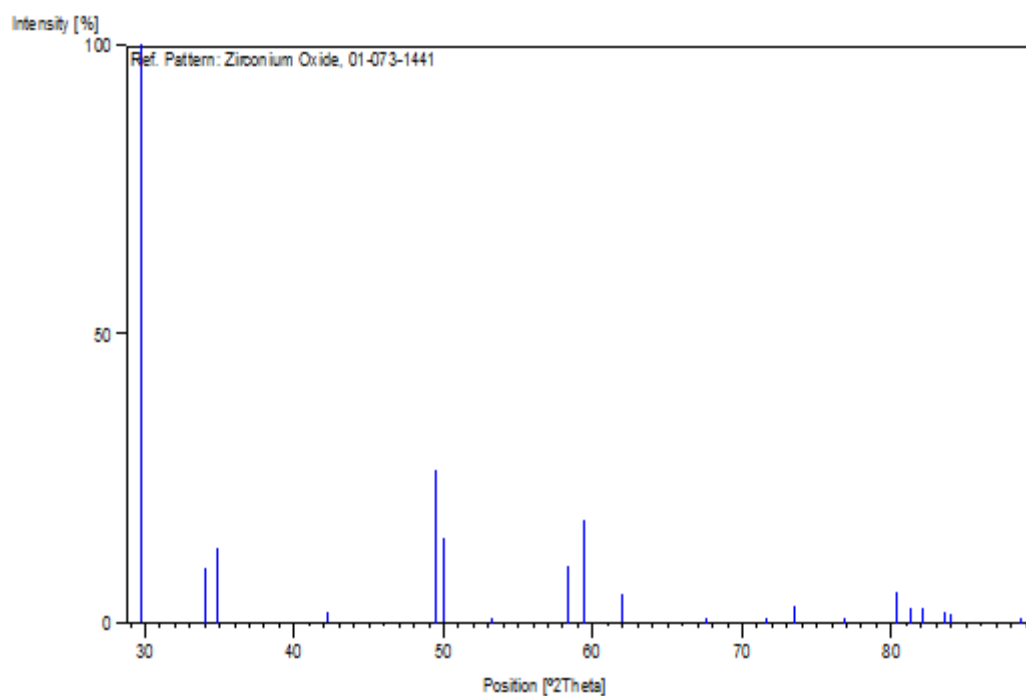
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Teufer, G., *Acta Crystallogr.*, **15**, 1187, (1962)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	2,99503	29,807	100,0
2	0	0	2	2,63500	33,995	9,6
3	1	1	0	2,57387	34,828	13,1
4	1	0	2	2,13444	42,310	1,7
5	1	1	2	1,84123	49,462	26,3
6	2	0	0	1,82000	50,079	14,7
7	2	0	1	1,72030	53,201	0,1
8	1	0	3	1,58207	58,273	9,7
9	2	1	1	1,55535	59,374	18,0
10	2	0	2	1,49751	61,913	5,2
11	2	1	2	1,38489	67,589	0,3
12	0	0	4	1,31750	71,559	1,0
13	2	2	0	1,28693	73,533	2,8
14	1	0	4	1,23885	76,893	0,1
15	2	1	3	1,19401	80,352	5,3
16	3	0	1	1,18240	81,305	2,5
17	1	1	4	1,17278	82,115	2,5
18	2	2	2	1,15638	83,538	1,7
19	3	1	0	1,15107	84,011	1,5
20	3	0	2	1,10211	88,683	0,1

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-074-1504

Name and formula

Reference code: 01-074-1504
ICSD name: Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula: O_4TiZr
Chemical formula: ZrTiO_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbcn
Space group number: 60

a (Å): 4,8060
b (Å): 5,4470
c (Å): 5,0320
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,12
Volume of cell (10⁶ pm³): 131,73
Z: 2,00

RIR: 6,05

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 027311
Test from ICSD: At least one TF missing.

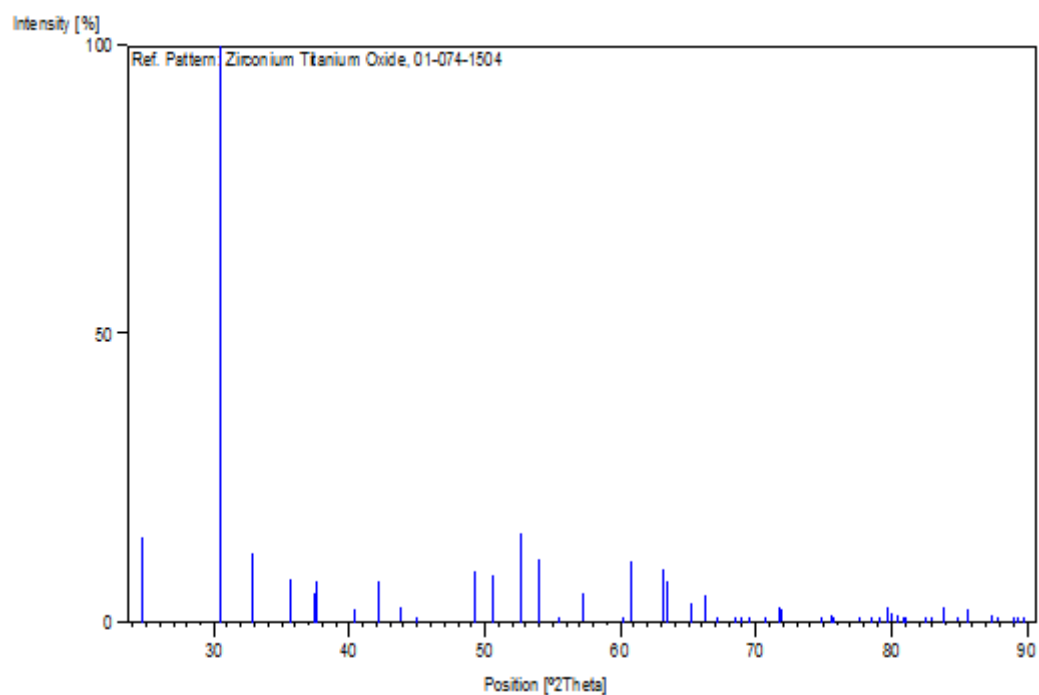
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Newnham, R.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 216, (1967)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,60378	24,684	14,9
2	1	1	1	2,92990	30,486	100,0
3	0	2	0	2,72350	32,859	12,0
4	0	0	2	2,51600	35,656	7,3
5	2	0	0	2,40300	37,393	5,0
6	0	2	1	2,39518	37,520	7,2
7	1	0	2	2,22902	40,434	2,2
8	1	2	1	2,14371	42,118	7,0
9	1	1	2	2,06297	43,850	2,6
10	2	1	1	2,01466	44,958	0,2
11	0	2	2	1,84809	49,267	8,8
12	2	2	0	1,80189	50,617	8,3
13	2	0	2	1,73775	52,626	15,5
14	2	2	1	1,69641	54,011	10,7
15	2	1	2	1,65554	55,457	0,1
16	1	3	1	1,60929	57,196	5,0
17	3	1	0	1,53691	60,159	0,2
18	1	1	3	1,52069	60,868	10,4
19	3	1	1	1,46988	63,209	9,2
20	2	2	2	1,46495	63,447	7,0
21	0	2	3	1,42820	65,279	3,4
22	1	3	2	1,40775	66,348	4,7
23	2	3	1	1,39210	67,192	0,1
24	1	2	3	1,36903	68,480	0,2
25	0	4	0	1,36175	68,898	0,1
26	3	0	2	1,35132	69,505	0,1
27	3	2	1	1,33161	70,686	0,5
28	0	4	1	1,31447	71,750	2,8
29	3	1	2	1,31157	71,933	2,3
30	1	4	1	1,26790	74,824	0,1
31	0	0	4	1,25800	75,515	1,2
32	2	3	2	1,25542	75,698	0,6
33	2	2	3	1,22773	77,720	0,4
34	1	0	4	1,21700	78,536	0,2
35	3	2	2	1,21051	79,039	0,1
36	4	0	0	1,20150	79,750	2,5
37	0	4	2	1,19759	80,063	1,5
38	1	3	3	1,19347	80,396	1,2
39	1	1	4	1,18771	80,866	0,4
40	2	4	0	1,18474	81,111	0,9
41	3	3	1	1,16843	82,487	1,0
42	1	4	2	1,16206	83,039	0,2
43	2	4	1	1,15321	83,820	2,6
44	4	1	1	1,14205	84,829	1,0
45	3	1	3	1,13316	85,653	2,2
46	2	0	4	1,11451	87,443	1,3
47	1	2	4	1,11111	87,779	0,7
48	4	2	0	1,09928	88,971	0,7
49	2	3	3	1,09635	89,273	0,4
50	2	1	4	1,09189	89,736	0,1

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-078-1619

Name and formula

Reference code: 01-078-1619

ICSD name: Neodymium Cerium Zirconium Oxide

Empirical formula: $\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_2\text{O}_7\text{Zr}_{1.9}$

Chemical formula: $\text{Nd}_2 (\text{Ce}_{0.05}\text{Zr}_{0.95})_2\text{O}_7$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fd-3m

Space group number: 227

a (Å): 10,6870

b (Å): 10,6870

c (Å): 10,6870

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,40

Volume of cell (10⁶ pm³): 1220,58

Z: 8,00

RIR: 12,82

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 062795

Test from ICSD: At least one TF missing.

References

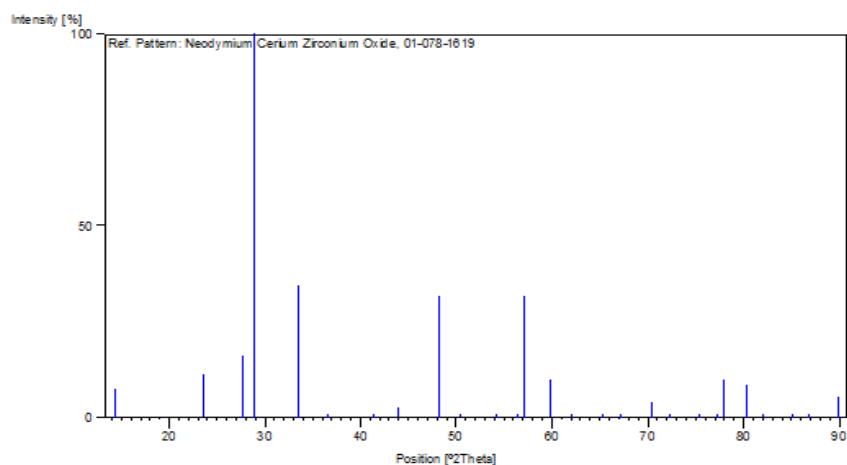
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*

Structure: van Dijk, M.P., Ter Maat, J.H.H., Roelofs, G., Bosch, H., van de Velde, G.M.H., Gellings, P.J., Burggraaf, A.J., *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1149, (1984)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	6,17014	14,343	7,7
2	2	2	0	3,77842	23,527	11,0
3	3	1	1	3,22225	27,662	16,1
4	2	2	2	3,08507	28,918	100,0
5	4	0	0	2,67175	33,514	34,5
6	3	3	1	2,45177	36,623	0,4
7	4	2	2	2,18147	41,355	0,6
8	5	1	1	2,05671	43,991	2,6
9	4	4	0	1,88921	48,125	31,7
10	5	3	1	1,80643	50,481	0,7
11	6	2	0	1,68976	54,241	0,2
12	5	3	3	1,62975	56,413	0,4
13	6	2	2	1,61113	57,124	31,5
14	4	4	4	1,54254	59,917	9,7
15	7	1	1	1,49648	61,960	0,4
16	6	4	2	1,42811	65,283	0,1
17	7	3	1	1,39133	67,235	0,6
18	8	0	0	1,33587	70,427	4,3
19	7	3	3	1,30562	72,312	0,2
20	8	2	2	1,25947	75,412	0,1
21	7	5	1	1,23403	77,249	0,3
22	6	6	2	1,22588	77,859	9,9
23	8	4	0	1,19484	80,285	8,4
24	9	1	1	1,17305	82,092	0,4
25	6	6	4	1,13924	85,087	0,1
26	9	3	1	1,12030	86,878	0,3
27	8	4	4	1,09074	89,856	5,5

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-080-1783

Name and formula

Reference code: 01-080-1783
ICSD name: Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula: O_4TiZr
Chemical formula: $(ZrTi)O_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbcn
Space group number: 60

a (Å): 4,7855
b (Å): 5,4755
c (Å): 5,0277
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,12
Measured density (g/cm³): 5,06
Volume of cell (10⁶ pm³): 131,74
Z: 2,00

RIR: 5,68

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 069619
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.

References

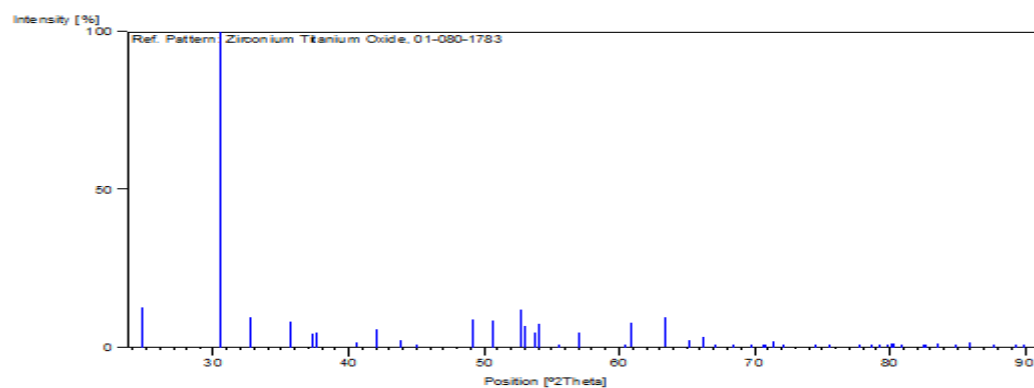
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Siggel, A., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **582**, 93, (1990)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3,60327	24,688	12,7

2	1	1	1	2,92878	30,498	100,0
3	0	2	0	2,73775	32,683	9,7
4	0	0	2	2,51385	35,688	8,1
5	0	2	1	2,40439	37,371	4,2
6	2	0	0	2,39275	37,559	4,6
7	1	0	2	2,22548	40,501	1,6
8	1	2	1	2,14846	42,021	5,9
9	1	1	2	2,06169	43,879	2,2
10	2	1	1	2,00975	45,074	0,3
11	0	2	2	1,85166	49,165	8,9
12	2	2	0	1,80163	50,625	8,6
13	2	0	2	1,73316	52,776	12,0
14	1	2	2	1,72690	52,982	6,6
15	1	3	0	1,70534	53,705	4,6
16	2	2	1	1,69603	54,024	7,4
17	2	1	2	1,65236	55,573	0,1
18	1	3	1	1,61497	56,976	4,5
19	3	1	0	1,53150	60,394	0,2
20	1	1	3	1,51958	60,917	7,6
21	3	1	1	1,46504	63,443	9,6
22	0	2	3	1,42936	65,219	2,2
23	1	3	2	1,41126	66,162	3,3
24	2	3	1	1,39426	67,075	0,1
25	1	2	3	1,36957	68,449	0,1
26	3	0	2	1,34689	69,767	0,3
27	2	1	3	1,33148	70,694	0,1
28	3	2	1	1,32924	70,831	0,3
29	0	4	1	1,32080	71,353	2,0
30	3	1	2	1,30790	72,166	0,5
31	1	4	1	1,27319	74,460	0,1
32	0	0	4	1,25692	75,591	0,7
33	2	2	3	1,22708	77,769	0,2
34	1	0	4	1,21569	78,637	0,1
35	3	2	2	1,20855	79,193	0,1
36	3	3	0	1,20109	79,783	0,8
37	4	0	0	1,19638	80,160	1,3
38	1	3	3	1,19531	80,247	1,1
39	2	4	0	1,18818	80,827	0,5
40	1	1	4	1,18679	80,942	0,3
41	3	3	1	1,16822	82,505	0,8
42	1	4	2	1,16597	82,699	0,4
43	2	4	1	1,15632	83,544	1,5
44	0	2	4	1,14229	84,807	0,5
45	3	1	3	1,13054	85,899	1,5
46	2	0	4	1,11274	87,618	0,8
47	4	2	0	1,09627	89,281	0,4
48	2	1	4	1,09045	89,886	0,1

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-081-1491

Name and formula

Reference code: 01-081-1491

ICSD name: Calcium Neodymium Zirconium Titanium Oxide

Empirical formula: $\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_7\text{Ti}_{2.15}\text{Zr}_{0.85}$

Chemical formula: $(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.075}\text{Zr}_{0.075})(\text{Nd}_{0.075}\text{Zr}_{0.775}\text{Ti}_{0.15})(\text{Ti}_2\text{O}_7)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic

Space group: C2/c

Space group number: 15

a (Å): 12,4862

b (Å): 7,2804

c (Å): 11,3791

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 100,5850

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,55

Volume of cell (10⁶ pm³): 1016,81

Z: 8,00

RIR: 3,15

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 072879

Test from ICSD: At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*

Structure: Rossell, H.J., *J. Solid State Chem.*, **99**, 38, (1992)

Peak list

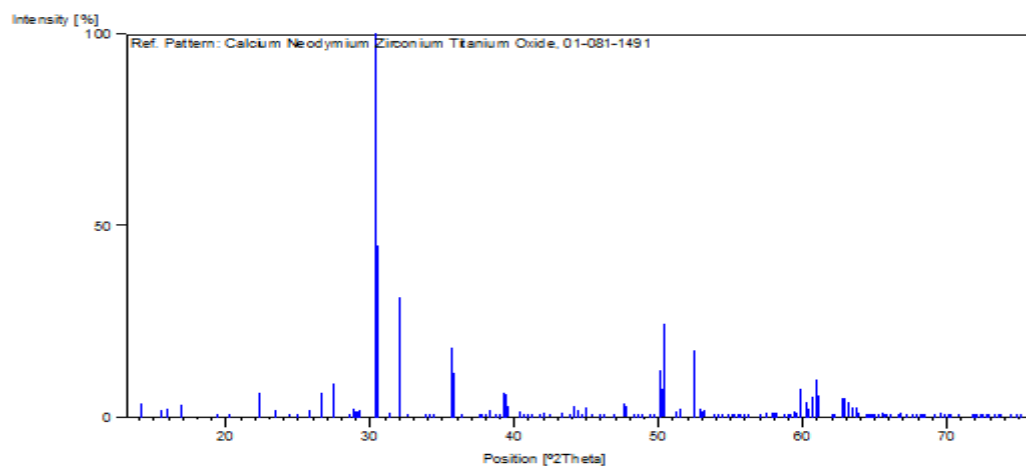
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	6,26168	14,133	3,7

2	-1	1	1	5,69607	15,544	2,0
3	0	0	2	5,59273	15,833	2,2
4	1	1	1	5,25782	16,849	3,6
5	-2	0	2	4,57298	19,395	0,9
6	-1	1	2	4,38011	20,258	0,3
7	1	1	2	3,98957	22,265	6,5
8	2	0	2	3,80067	23,387	1,9
9	0	2	0	3,64020	24,433	0,8
10	-3	1	1	3,56666	24,945	0,5
11	0	2	1	3,46151	25,716	1,8
12	-1	1	3	3,34431	26,633	6,3
13	-3	1	2	3,25075	27,414	9,0
14	2	2	0	3,13084	28,486	0,5
15	-2	2	1	3,09109	28,860	2,2
16	1	1	3	3,07923	28,974	1,7
17	4	0	0	3,06843	29,078	1,6
18	0	2	2	3,05087	29,249	2,1
19	2	2	1	2,94420	30,334	100,0
20	-4	0	2	2,92637	30,523	44,7
21	-2	2	2	2,84803	31,384	1,1
22	0	0	4	2,79637	31,979	31,4
23	-2	0	4	2,74177	32,634	0,7
24	-1	1	4	2,64736	33,832	0,1
25	2	2	2	2,62891	34,077	0,3
26	0	2	3	2,60466	34,404	0,7
27	-2	2	3	2,51660	35,647	18,1
28	4	0	2	2,50321	35,844	11,6
29	1	1	4	2,46864	36,364	0,5
30	-3	1	4	2,39300	37,555	0,8
31	2	0	4	2,38472	37,691	0,5
32	1	3	0	2,38071	37,757	0,9
33	-4	2	1	2,36075	38,088	0,3
34	4	2	0	2,34563	38,343	1,7
35	5	1	0	2,32608	38,678	0,9
36	1	3	1	2,31184	38,926	0,7
37	2	2	3	2,29411	39,239	6,6
38	-4	0	4	2,28649	39,375	6,0
39	-4	2	2	2,28076	39,478	2,8
40	4	2	1	2,23399	40,340	1,6
41	-1	3	2	2,21758	40,652	0,4
42	5	1	1	2,20223	40,948	0,3
43	-2	2	4	2,19005	41,186	0,3
44	1	3	2	2,16291	41,727	0,4
45	-5	1	3	2,14861	42,018	1,3
46	-4	2	3	2,12479	42,511	0,6
47	-3	3	1	2,08723	43,315	1,2
48	4	2	2	2,06260	43,858	0,1
49	-3	1	5	2,04857	44,175	3,1
50	-1	3	3	2,03979	44,375	2,0
51	5	1	2	2,02630	44,686	0,7
52	-3	3	2	2,01799	44,880	2,7
53	2	2	4	1,99478	45,431	0,1
54	1	3	3	1,97489	45,915	0,1
55	-5	1	4	1,96425	46,178	0,1
56	-4	2	4	1,93622	46,886	0,3
57	-2	2	5	1,90595	47,676	3,7
58	4	0	4	1,90034	47,826	2,8
59	-2	0	6	1,88252	48,307	0,7
60	4	2	3	1,87080	48,630	1,0
61	0	0	6	1,86424	48,812	0,8
62	-1	3	4	1,84549	49,341	0,3

63	5	1	3	1,83437	49,660	0,8
64	0	4	0	1,82010	50,076	12,2
65	6	0	2	1,81651	50,182	7,4
66	-6	2	1	1,80665	50,475	24,5
67	6	2	0	1,78168	51,233	1,7
68	-3	1	6	1,77282	51,508	2,4
69	2	2	5	1,74449	52,407	17,4
70	-4	0	6	1,74151	52,504	15,1
71	-7	1	1	1,73075	52,855	2,5
72	5	3	0	1,72580	53,019	1,4
73	-6	2	3	1,71953	53,227	2,0
74	2	0	6	1,69907	53,920	1,0
75	-2	4	2	1,69108	54,195	0,2
76	4	2	4	1,68460	54,421	0,2
77	5	3	1	1,67215	54,860	0,1
78	-7	1	3	1,66696	55,045	0,1
79	-1	3	5	1,66006	55,294	0,6
80	5	1	4	1,65244	55,571	0,6
81	-5	3	3	1,64947	55,679	0,3
82	7	1	1	1,64157	55,971	0,7
83	0	4	3	1,63562	56,192	0,4
84	-2	4	3	1,61313	57,047	0,1
85	3	3	4	1,60223	57,471	1,4
86	5	3	2	1,59216	57,869	1,3
87	-7	1	4	1,58692	58,078	1,1
88	-1	1	7	1,58428	58,184	1,1
89	-4	2	6	1,57099	58,724	0,1
90	4	4	0	1,56542	58,954	0,5
91	-5	3	4	1,56152	59,116	0,6
92	-8	0	2	1,55321	59,464	1,4
93	2	4	3	1,54968	59,613	1,3
94	-4	4	2	1,54555	59,788	7,5
95	8	0	0	1,53422	60,275	4,1
96	4	4	1	1,53075	60,426	2,4
97	0	4	4	1,52544	60,659	5,3
98	-6	2	5	1,51799	60,988	10,0
99	1	1	7	1,51467	61,136	5,7
100	-4	4	3	1,49384	62,082	0,6
101	-7	1	5	1,49023	62,249	0,4
102	-2	2	7	1,48056	62,702	5,2
103	4	0	6	1,47736	62,853	5,2
104	4	4	2	1,47210	63,103	4,0
105	-8	0	4	1,46319	63,532	2,7
106	-3	3	6	1,46004	63,685	2,5
107	7	1	3	1,45515	63,925	1,1
108	2	4	4	1,44594	64,381	0,2
109	1	3	6	1,44303	64,526	0,1
110	-5	1	7	1,43919	64,719	0,4
111	-1	5	1	1,43691	64,834	0,5
112	-8	2	1	1,43312	65,027	0,5
113	1	5	1	1,43008	65,182	0,8
114	-4	4	4	1,42402	65,494	1,3
115	7	3	0	1,42096	65,653	0,9
116	-4	2	7	1,41650	65,886	1,0
117	-2	4	5	1,41184	66,131	0,6
118	-8	2	3	1,40301	66,602	0,2
119	0	0	8	1,39818	66,862	1,3
120	1	5	2	1,39262	67,164	0,7
121	7	3	1	1,38437	67,618	0,1
122	-3	1	8	1,37893	67,921	0,2
123	8	2	1	1,37398	68,199	0,4

124	2	2	7	1,37215	68,303	0,4
125	-6	4	1	1,37003	68,423	0,3
126	4	2	6	1,36892	68,486	0,2
127	-1	5	3	1,35806	69,111	0,8
128	3	5	1	1,35083	69,534	1,2
129	-1	3	7	1,34920	69,630	0,8
130	5	1	6	1,34493	69,884	0,4
131	-9	1	3	1,34043	70,153	0,7
132	1	5	3	1,33839	70,275	0,4
133	-6	4	3	1,33040	70,760	0,5
134	4	4	4	1,31446	71,750	0,5
135	2	0	8	1,31205	71,902	0,4
136	-2	4	6	1,30842	72,133	0,5
137	1	3	7	1,30542	72,325	0,3
138	-5	1	8	1,30265	72,503	0,4
139	-8	2	5	1,29850	72,772	0,3
140	-1	5	4	1,29589	72,942	0,2
141	-7	3	5	1,28968	73,351	0,1
142	-7	1	7	1,28602	73,594	0,4
143	-4	2	8	1,28292	73,801	0,2
144	1	5	4	1,27320	74,459	0,2
145	6	0	6	1,26689	74,894	0,6
146	-3	5	4	1,26272	75,184	0,3

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-081-1544

Name and formula

Reference code: 01-081-1544
ICSD name: Zirconium Oxide
Empirical formula: $\text{O}_{1.95}\text{Zr}$
Chemical formula: $\text{ZrO}_{1.95}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: $P4_2/nmc$
Space group number: 137

a (Å): 3,6067
b (Å): 3,6067
c (Å): 5,1758
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,04
Volume of cell (10⁶ pm³): 67,33
Z: 2,00

RIR: 10,26

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 072949

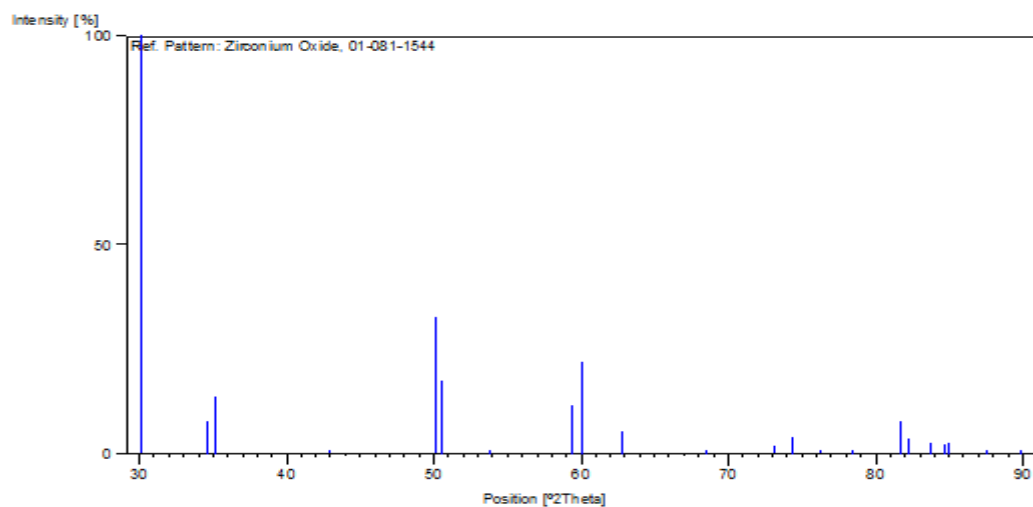
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Martin, U., Boysen, H., Frey, F., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **49**, 403, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	2,95911	30,177	100,0
2	0	0	2	2,58790	34,634	8,0
3	1	1	0	2,55032	35,160	13,5
4	1	0	2	2,10263	42,981	0,9
5	1	1	2	1,81649	50,182	32,6
6	2	0	0	1,80335	50,574	17,3
7	2	0	1	1,70294	53,787	0,1
8	1	0	3	1,55637	59,331	11,5
9	2	1	1	1,53992	60,029	22,0
10	2	0	2	1,47956	62,749	5,5
11	2	1	2	1,36885	68,490	0,2
12	0	0	4	1,29395	73,069	1,7
13	2	2	0	1,27516	74,325	3,9
14	2	0	3	1,24664	76,326	0,1
15	1	0	4	1,21794	78,464	0,2
16	2	1	3	1,17824	81,653	7,6
17	3	0	1	1,17106	82,262	3,8
18	1	1	4	1,15392	83,757	2,7
19	2	2	2	1,14384	84,665	2,2
20	3	1	0	1,14054	84,968	2,8
21	3	1	1	1,11382	87,511	0,1
22	3	0	2	1,09032	89,900	0,1

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-082-1243

Name and formula

Reference code: 01-082-1243
ICSD name: Zirconium Yttrium Oxide
Empirical formula: $O_{1.93}Y_{0.14}Zr_{0.86}$
Chemical formula: $Zr_{0.86}Y_{0.14}O_{1.93}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P42/nmc
Space group number: 137

a (Å): 3,6309
b (Å): 3,6309
c (Å): 5,1532
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,95
Volume of cell (10⁶ pm³): 67,94
Z: 2,00

RIR: 9,82

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 075311

References

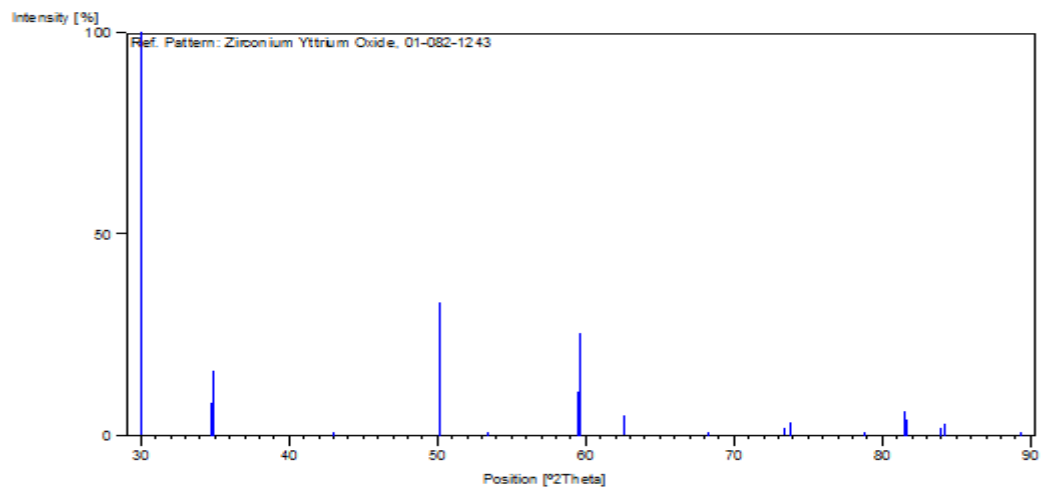
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Yashima, M., Sasaki, S., Kakihana, M., Yamaguchi, Y., Arashi, H., Yoshimura, M., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **50**, 663, (1994)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	-------------	-------

1	1	0	1	2,96813	30,084	100,0
2	0	0	2	2,57660	34,790	8,2
3	1	1	0	2,56743	34,919	16,0
4	1	0	2	2,10128	43,010	0,2
5	1	1	2	1,81868	50,118	33,2
6	2	0	0	1,81545	50,213	28,5
7	2	0	1	1,71230	53,470	0,1
8	1	0	3	1,55274	59,483	11,0
9	2	1	1	1,54872	59,653	25,3
10	2	0	2	1,48407	62,537	4,8
11	2	1	2	1,37375	68,212	0,1
12	0	0	4	1,28830	73,442	1,7
13	2	2	0	1,28372	73,747	3,4
14	1	0	4	1,21414	78,757	0,1
15	2	1	3	1,18001	81,505	6,3
16	3	0	1	1,17824	81,653	3,9
17	1	1	4	1,15147	83,975	2,0
18	2	2	2	1,14901	84,196	3,3
19	3	0	2	1,09547	89,364	0,1

Stick Pattern



Fiche JCPDS 01-084-1829

Name and formula

Reference code: 01-084-1829

Mineral name: Zirconia
ICSD name: Calcium Zirconium Oxide

Empirical formula: $\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}\text{Zr}_{0.85}$
Chemical formula: $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 5,2250
b (Å): 5,2250
c (Å): 5,2250
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,27
Volume of cell (10⁶ pm³): 142,65
Z: 4,00

RIR: 7,65

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Djevahirdjan, Switzerland.
ICSD collection code: 202849

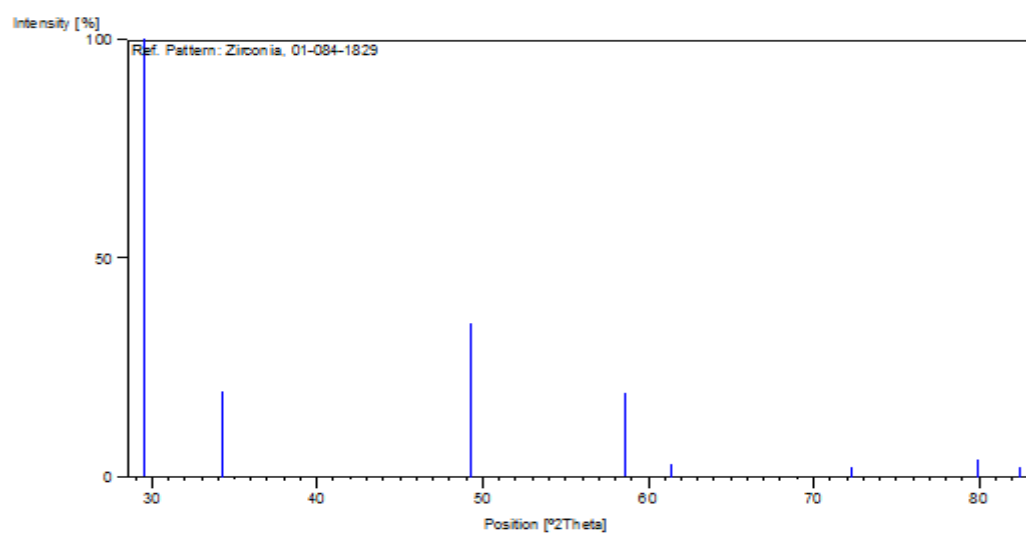
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Lorenz, G., Frey, F., Schulz, H., Boysen, H., *Solid State Ionics*, **28**, 497, (1988)

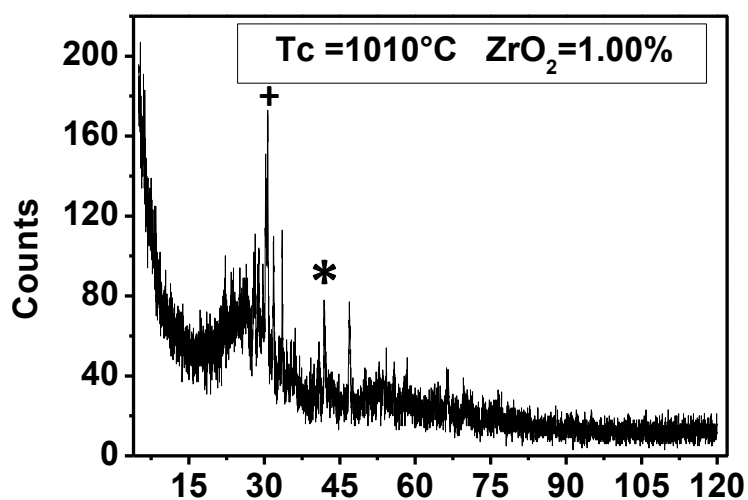
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,01665	29,589	100,0
2	2	0	0	2,61250	34,297	19,7
3	2	2	0	1,84732	49,288	35,2
4	3	1	1	1,57540	58,544	19,2
5	2	2	2	1,50833	61,421	3,0
6	4	0	0	1,30625	72,272	2,3
7	3	3	1	1,19870	79,974	3,8
8	4	2	0	1,16835	82,494	2,2

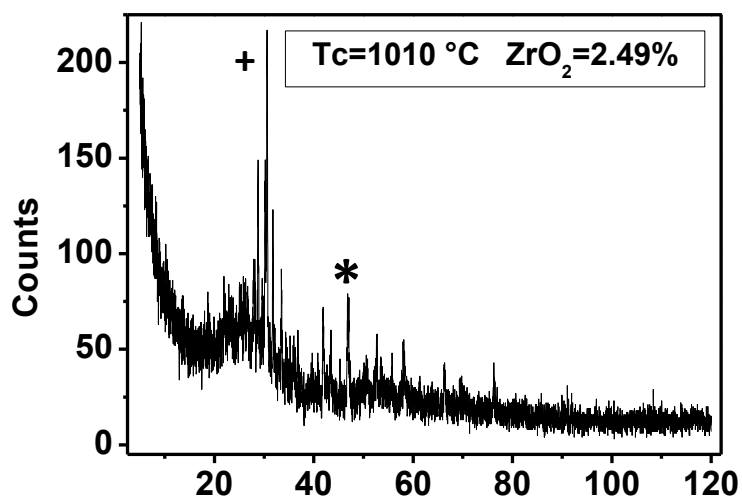
Stick Pattern



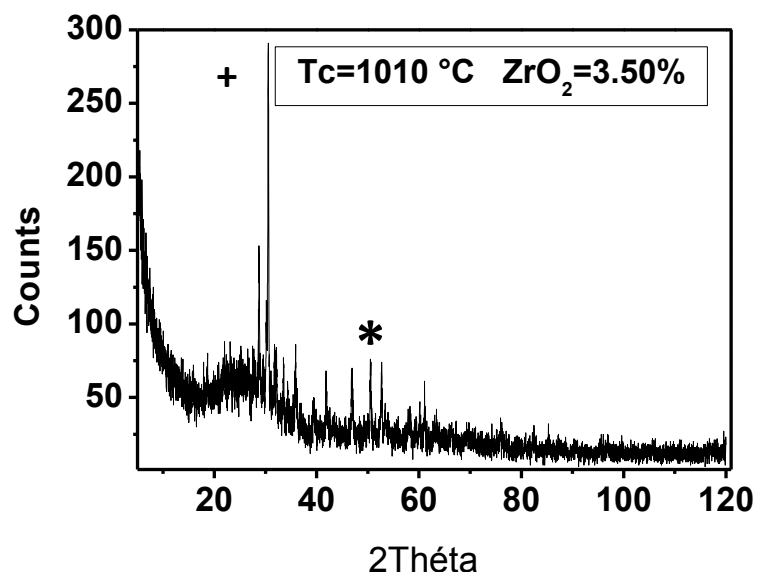
ANNEXE II



Diffractogramme de la vitrocéramique à 1.00 % de ZrO₂ et Tc = 1010°C, + zirconolite,
* ZrO₂

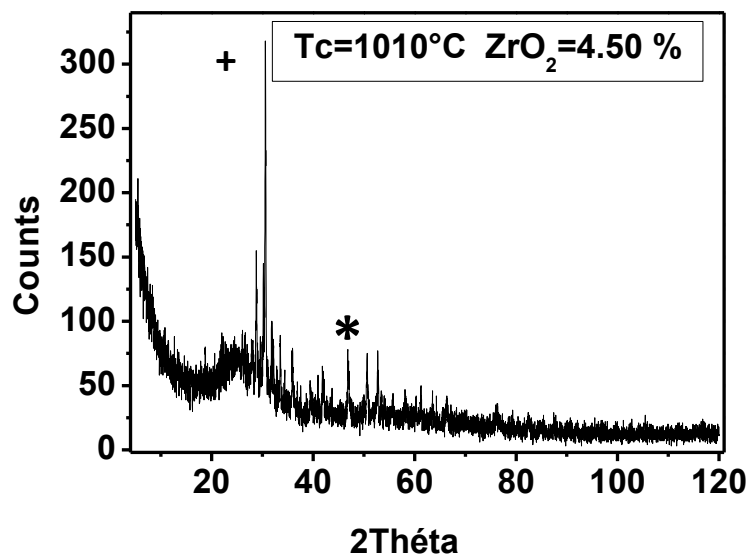


Diffractogramme de la vitrocéramique à 2.49 % de ZrO₂ et Tc = 1010°C, + zirconolite,
* oxyde de ZrO₂



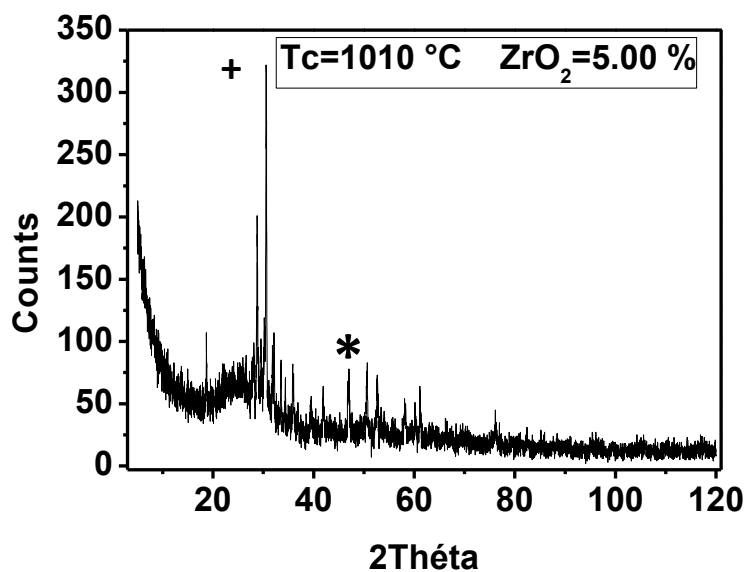
Diffractionogramme de la vitrocéramique à 3.50 % de ZrO₂ et Tc =1010°C

+ zirconolite * oxyde de ZrO₂

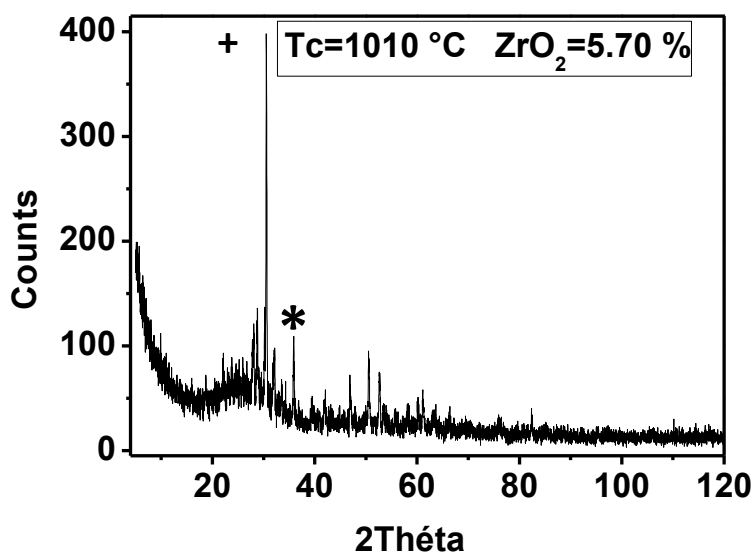


Diffractionogramme de la vitrocéramique à 4.50 % de ZrO₂ et Tc =1010°C

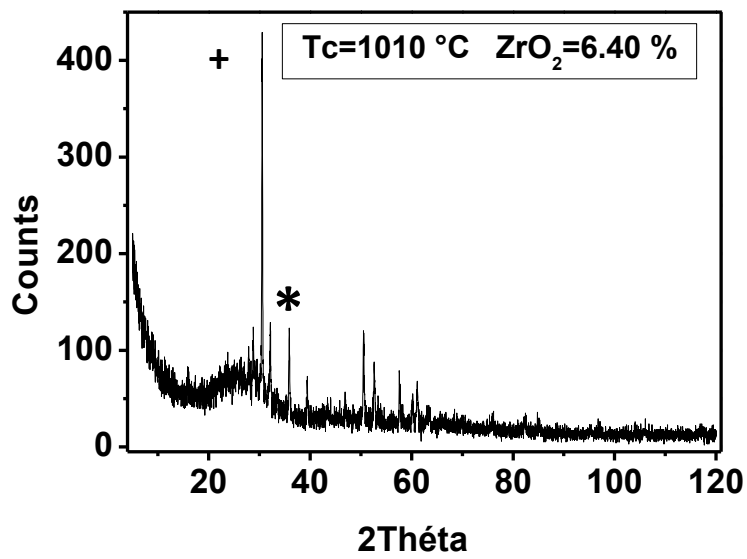
+ zirconolite * oxyde de ZrO₂



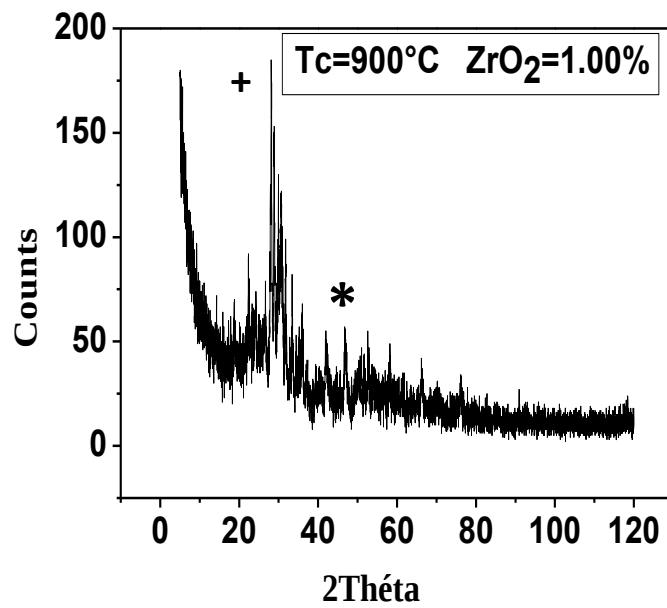
Diffractogramme de la vitrocéramique à 5.00 % de ZrO₂ et Tc =1010°C + zirconolite
 * oxyde de ZrO₂



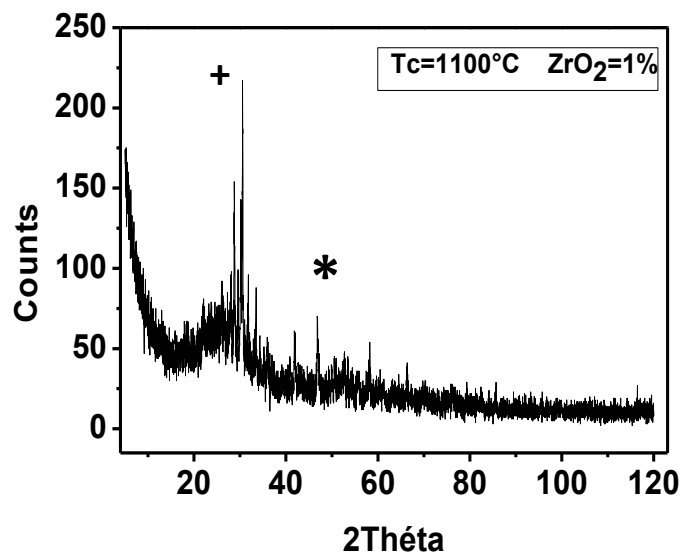
Diffractogramme de la vitrocéramique à 5.70 % de ZrO₂ et Tc =1010°C + zirconolite
 * oxyde de ZrO₂



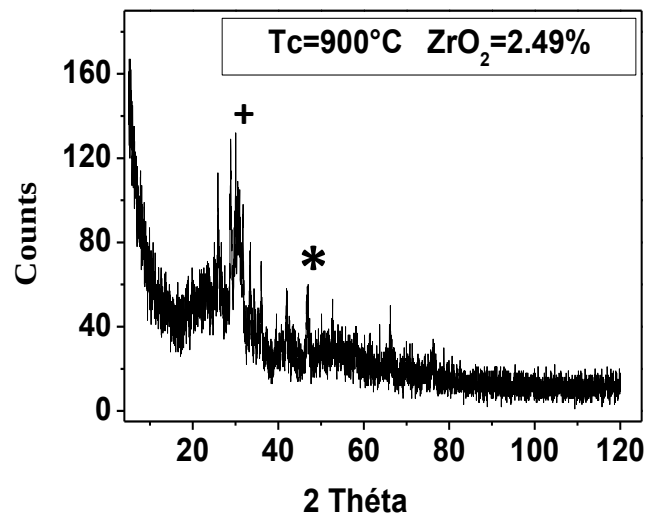
Diffractogramme de la vitrocéramique à 6.40 % de ZrO₂ et Tc =1010°C, + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



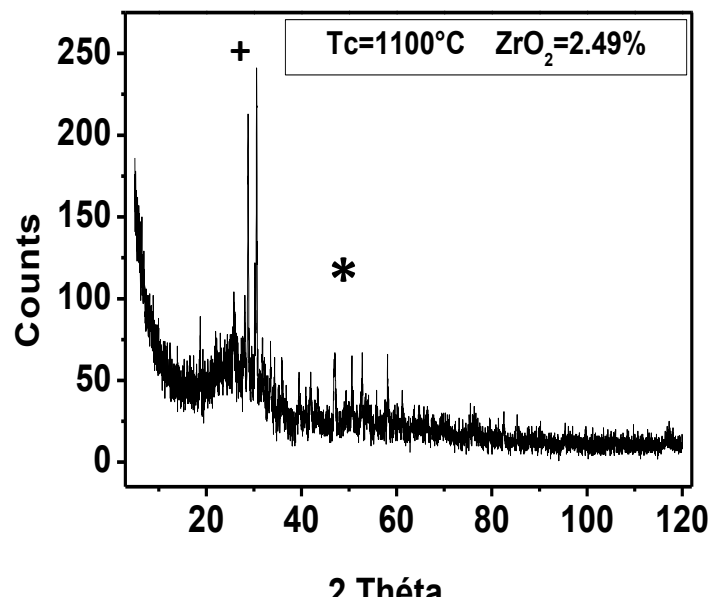
Diffractogramme de la vitrocéramique à 1.00 % de ZrO₂ et Tc =900°C, + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



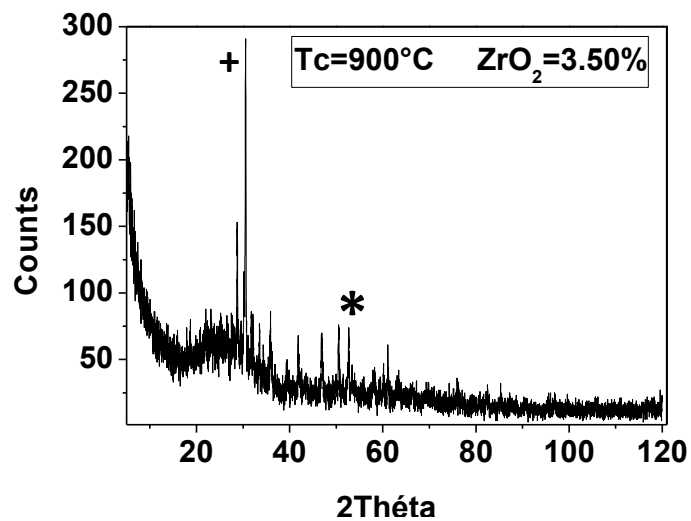
Diffractogramme de la vitrocéramique à 1.00 % de ZrO₂ et Tc =1100°C, + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



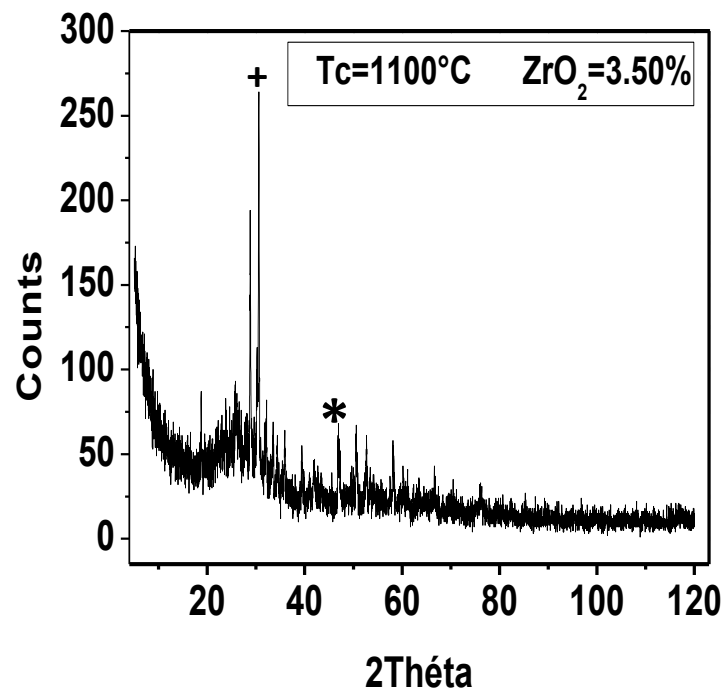
Diffractogramme de la vitrocéramique à 2.49 % de ZrO₂ et Tc =900°C, + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



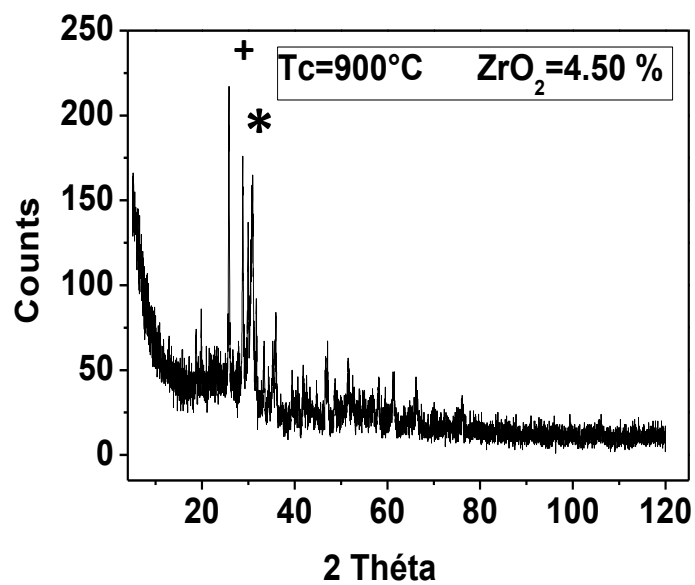
Diffractogramme de la vitrocéramique à 2.49 % de ZrO₂ et Tc =1100°C, + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



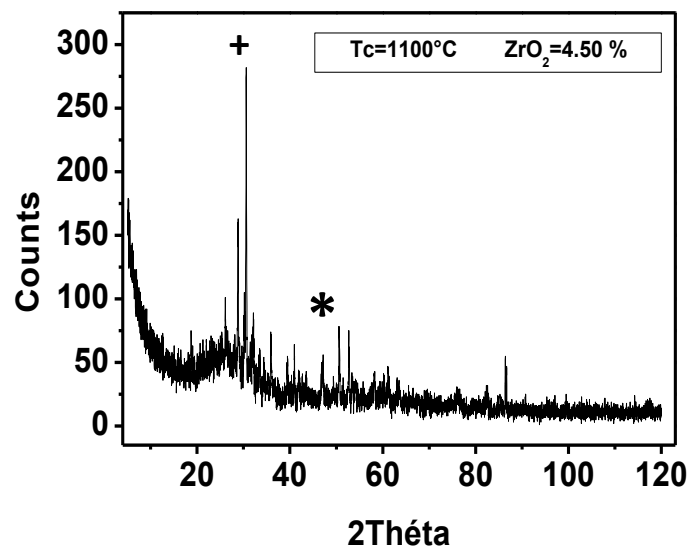
Diffractogramme de la vitrocéramique à 3.50 % de ZrO₂ et Tc =900°C + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



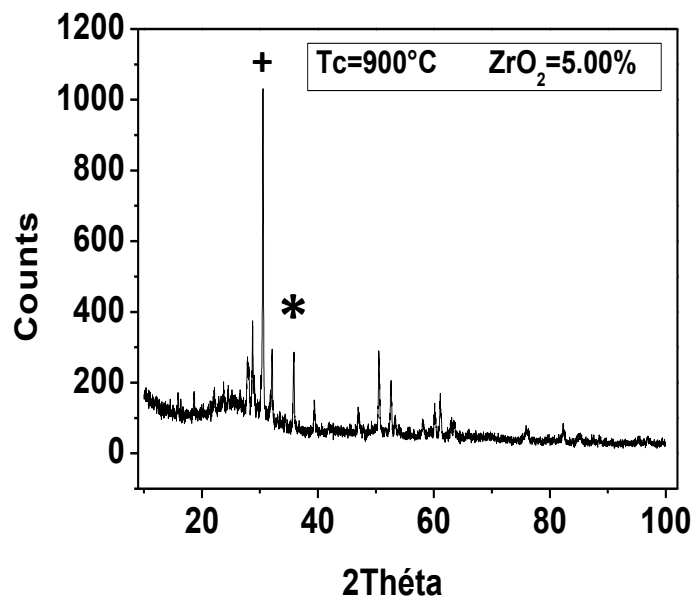
Diffractogramme de la vitrocéramique à 3.50 % de ZrO₂ et Tc =1100°C + zirconolite
 * oxyde de ZrO₂



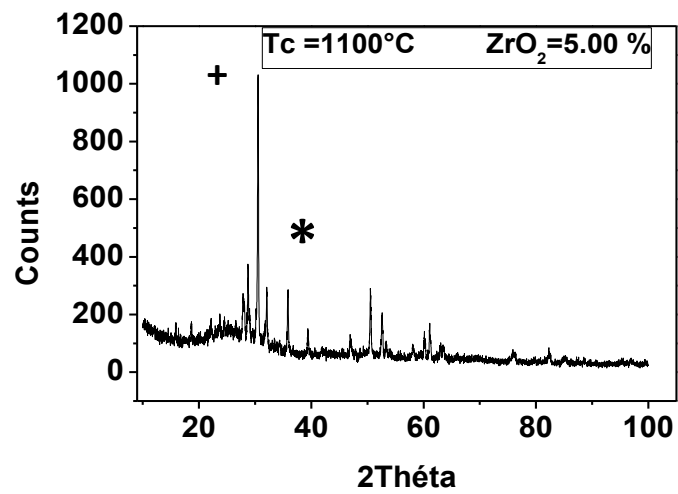
Diffractogramme de la vitrocéramique à 4.50 % de ZrO₂ et Tc =900°C900°C + zirconolite
 * oxyde de ZrO₂



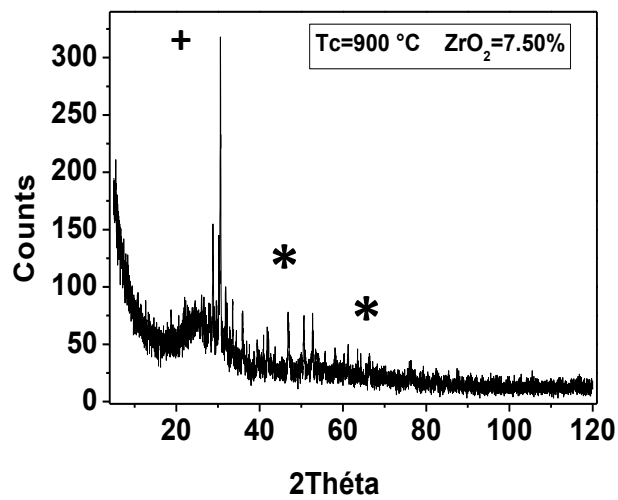
Diffractogramme de la vitrocéramique à 4.50 % de ZrO₂ et Tc =1100°C + zirconolite
 * oxyde de ZrO₂



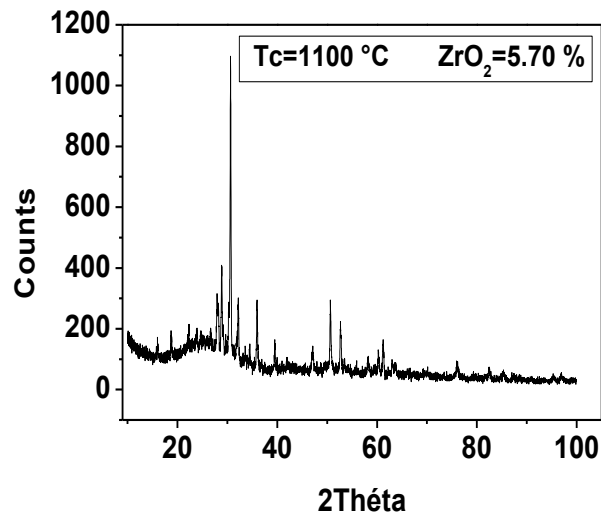
Diffractogramme de la vitrocéramique à 7.50 % de ZrO₂ et Tc =900°C + zirconolite
 * oxyde de ZrO₂



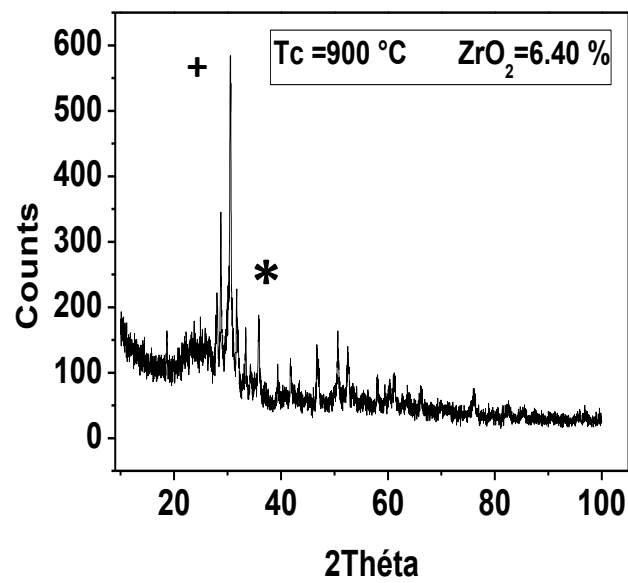
Diffractogramme de la vitrocéramique à 5.00 % de ZrO_2 et $T_c = 1100^\circ\text{C}$ + zirconolite
 * oxyde de ZrO_2



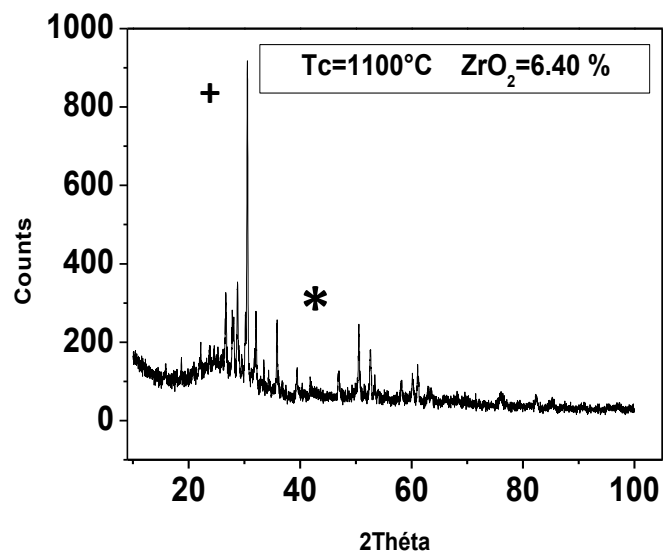
Diffractogramme de la vitrocéramique à 7.50 % de ZrO_2 et $T_c = 900^\circ\text{C}$ + zirconolite
 * oxyde de ZrO_2



Diffractogramme de la vitrocéramique à 5.70 % de ZrO₂ et Tc =1100°C + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



Diffractogramme de la vitrocéramique à 6.40 % de ZrO₂ et Tc =900°C + zirconolite
* oxyde de ZrO₂



Diffractogramme de la vitrocéramique à 6.40 % de ZrO_2 et $T_c = 1100^\circ\text{C}$ + zirconolite
 * oxyde de ZrO_2