

N° Ordre /FSI/UMBB /2019

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté Des Sciences De L'ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par

DJERIDI Abdelmoumene

Filière : Science et Génie des Matériaux

Option : Science et Ingénierie des Matériaux

**Élaboration de matériaux à base de verres à réseau
mixte pour la vitrification des déchets nucléaires**

Devant le jury :

Mr. BEZZAZI Boudjmaa	Professeur	UMBB	Président
Mme. TALA-IGHIL Razika	Professeur	UMBB	Examinatrice
Mr. KORICH Smain	Maitre de Recherche A	COMENA	Examineur
Mme. KAMEL Nour el Hayet	Maître de Recherche A	CRNA	Directrice de Thèse
Mr. BENMOUNAH Abdelbaki	Professeur	UMBB	Co-directeur de Thèse

Année Universitaire 2018-2019

DEDICACE

Je dédie ce travail

*À mes parents, qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans tous mes projets et
particulièrement dans mes études.*

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit de quatre années de recherche passées au sein d'un environnement et d'une équipe que je voudrai remercier.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Département de Spectrométrie de la Division des Techniques Nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) sous la direction de **Mme KAMEL Nour El Hayet**, Maitre de Recherche A, chercheur Sénior, à que je tiens à exprimer mes vifs remerciements, pour avoir accepté d'assurer la direction de ce travail, pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée et pour son suivi périodique de l'avancée de mon travail de thèse, pour son encadrement au jour le jour et pour tout le chemin que j'ai parcouru à ses côtés. Sa disponibilité et sa détermination ont été un soutien sans faille tout au long de ces quatre années, durant lesquelles elle a constamment apporté l'énergie et le dynamisme nécessaires à l'avancement de cette étude. Elle m'a appris la rigueur, la réflexion et le sens du partage.

Ce travail a été effectué en collaboration avec l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE, FSI, UMBB) sous la direction du professeur **Abdelbaki BENMOUNAH**, mes plus chaleureux remerciements pour ses conseils utiles, pour l'accomplissement de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Boudjemaa BAZZAZI** (ex-directeur de l'UR-MPE) pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de présider mon jury.

Je suis également honorée de l'attention que **Mme Razika TALA-IGHIL** professeur à UMBB et **Mr Smain KORICHI**, Maitre de Recherche A au Commissariat à l'Énergie Atomique d'Alger, qui ont bien voulu accepté d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je souhaite également remercier toute l'équipe, qui a contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mon travail.

Merci à Mme D. MOUDIR, pour son soutien, ses conseils et sa chaleur humaine. Elle m'a grandement facilité la tâche.

Je n'oublierai de remercier Mr A. Guittoum, ainsi que toute l'équipe de recherche de Mme N. Kamel au CRNA.

Enfin, je dédie ce mémoire à **ma MERE, mon PERE**, mes frères et mes sœurs qui m'ont constamment encouragé, soutenu et donné les moyens de poursuivre mes études. Je remercie du fond de mon cœur, du fond de mon âme, ma femme, pour avoir eu la patience de me supporter durant cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin, et que je n'ai pas cité.

ملخص

زجاج الفوسفات له العديد من الاستعمالات. لكن متانته الكيميائية المنخفضة تحد من استخدامه، للتغلب على هذه المشكلة، يتمثل أحد الحلول في استيعابها في بنية شبكية مختلطة.

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة صياغة جديدة لزجاج الفوسفات المستخدم في كيس النفايات النووية، بهدف توسيع نطاق النفايات التي يمكن تخزينها بالتزجيج والمساهمة في تحسين أداء عمليات التزجيج المستخدمة حاليًا للمخلفات النووية. ندرس الجوانب الثلاثة، والتي هي حل وسط لصياغة هذه المواد:

معدل الشحن في عناصر النفايات في الزجاج،
العوائق التكنولوجية (وقت التحضير، درجات الحرارة والمواد المضافة، وما إلى ذلك)،
أداء الزجاج: المتانة.

سيتم تحضير المواد المدروسة وتمييزها من الناحية الفيزيائية، الحرارية، التركيبية، والكيميائية، الخ. وبشكل خاص، يمكن للدراسات الهيكلية أن توضح الظواهر المحتملة لفصل الطور، خاصة بالنسبة لمراحل الفوسفات، السليكات أو التي تحتوي على المعادن من أجل الكبس المزدوج للنشاط الإشعاعي.

الكلمات المفتاحية: النفايات المشعة، زجاج الكبس، البنية المختلطة، الفوسفات، المتانة.

RÉSUMÉ

Les verres de phosphates ont de nombreuses applications. Cependant, leur faible durabilité chimique limite leur utilisation. Pour pallier à ce problème, une des solutions est de les accommoder dans une structure dite à réseau mixte.

L'objectif de cette étude est d'étudier une nouvelle formulation d'un verre phosphate utilisé pour le confinement des déchets radioactifs, dans le but d'élargir la gamme des déchets accessibles à la vitrification et de contribuer à améliorer les performances des procédés de vitrification actuellement employés pour ces déchets. On étudiera principalement les trois aspects, qui sont un compromis pour la formulation du matériau. Ce sont :

Le taux de charge en éléments de déchets dans le verre,

Les contraintes technologiques (temps de séjour, températures, additifs, etc.),

Performances du verre : durabilité.

Le matériau étudié sera élaboré et caractérisé du point de vue physique, thermique, microstructural, chimique, etc. En particulier, les études structurales pourront élucider d'éventuels phénomènes de séparation de phases, particulièrement pour les phases phosphatés, silicatés ou contenant des métaux, ayant un intérêt pour le double confinement de la radioactivité.

Mots-clés : Déchets radioactifs, verres de confinement, structure mixte, phosphate, durabilité.

ABSTRACT

Phosphate glasses have many applications. However, their low chemical durability limits their use. One solution to deal with this issue is to accommodate them in a so-called mixed network structure.

This study deals with a new formulation of a phosphate glass used for nuclear waste confinement, with the aim of widening the range of suitable waste for vitrification, and thus contributing to improve the performances of the current vitrification processes. The three aspects, which are a compromise for the material formulation, will be studied, namely:

The wastes rate of charge in the glass,

Technological constraints (time, temperatures, additives, etc.),

Glass performance: durability.

The studied material will be synthesized and characterized from the physical point of view, thermal, microstructural, chemical, etc. In particular, the structural studies will be elucidated possible phase separation phenomena, particularly: phosphate phases, silicate or metal-containing, which should be interesting for the double confinement of wastes.

Keywords: Radioactive waste, nuclear glasses, mixed structure, phosphate, durability.

SOMMAIRE

DEDICACE.....	II
REMERCIEMENTS	III
ملخص	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VI
SOMMAIRE	VII
LISTE DES FIGURES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XV
INTRODUCTION GENERALE.....	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	5
CHAPITRE I RAPPEL SUR LES DÉCHETS RADIOACTIFS.....	6
I.1. Introduction.....	6
I.2. Définition et classification	6
I.3. Gestion des déchets radioactifs	8
I.3.1. Séparer et concentrer.....	9
I.3.2. Diluer et disperser	10
I.3.3. Traiter et stocker	10
I.4. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs en Algérie	13
I.5. Confinement des déchets radioactifs	14
I.5.1. Notion de barrières de confinement en sûreté.....	14
I.5.2. Matrices de confinement des déchets radioactifs.....	15
CHAPITRE II LES VERRES DE CONFINEMENT DES DÉCHETS RADIOACTIFS	20
II.1. Les verres.....	20
II.1.1. Historique	20
II.1.2. Définitions du verre	20
II.1.3. Intérêt des verres dans le confinement des déchets radioactifs	21
II.2. Généralités sur les verres de phosphate	25
II.2.1. Entités structurales, classification et nomenclatures des verres phosphates ...	25
II.2.2. Les phosphates : modèles structuraux.....	27

II.2.3. Rôle structural de certains oxydes	29
II.2.4. Durabilité chimique des verres de phosphate	33
II.2.5. Applications et propriétés des verres de phosphate	34
II.2.5. Avantages et inconvénients des verres phosphates	35
CHAPITRE III MÉTHODES D'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX	37
III.1. Les méthodes de synthèse des verres	37
III.1.1. La synthèse par fusion	37
III.1.2. Synthèse par la méthode sol-gel	39
III.2. Synthèse du matériau mixte : verre phosphate-fer	40
CHAPITRE IV PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX VERRE ET VERRE-FER	42
IV.1. Introduction	42
IV.2. Propriétés physiques et mécaniques	42
IV.2.1. Densité	42
IV.2.2. Volume molaire	43
IV.2.3. Dureté	43
IV.3. Propriétés microstructurales	44
IV.3.1. Identification de phases par DRX	44
IV.3.2. Observation de la microstructure des grains par MEB	45
IV.3.3. Identification des groupements fonctionnels par FTIR	47
IV.3.4. Détermination des transformations allotropiques par ATD	49
IV.3.5. Détermination de la valence des lanthanides par spectroscopie Raman	51
IV.3.6. Identification de la position du fer dans l'unité du verre par Spectroscopie Mössbauer.	56
IV.4. Etude de la durabilité chimique des matériaux	58
IV.4.1. Définition de la durabilité chimique	58
IV.4.2. Modes de lixiviations	58
IV.4.3. Méthodes de lixiviation : tests normalisés pour les déchets radioactifs	60
IV.4.4. Cinétique de lixiviation des matériaux de confinement	60
IV.4.5. Calcul des paramètres de lixiviation	65
PARTIE EXPERIMENTALE	66
CHAPITRE I SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DU VERRE PHOSPHATE DE FER	67
I.1. Synthèse des verres pur et chargé de déchets radioactifs	67

I.1.1. Mode opératoire	67
I.2. Caractérisation des verres purs et chargés de déchets radioactifs.....	70
I.2.1. Caractérisations physiques et mécaniques	70
I.2.2. Propriétés microstructurales.....	73
CHAPITRE II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPOSITE VERRE-FER	87
II.1. Synthèse du composite verre-fer	87
II.1.1. Mode opératoire.....	87
II.2. Caractérisation du composite verre-fer.....	87
II.2.1. Caractérisations physiques et mécaniques.....	88
II.2.2. Propriétés microstructurales	88
CHAPITRE III COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS DU VERRE PHOSPHATE ET DU COMPOSITE VERRE PHOSPHATE-FER	96
III.1. Comparaison des propriétés physiques, mécaniques et microstructurales.....	96
III.2. Comparaison des propriétés de durabilité chimique du verre phosphate et du composite verre phosphate-fer.....	96
III.2.1. Durabilité chimique du verre phosphate	96
III.2.1.1. Mode opératoire	96
III.2.2. Durabilité chimique des composites verre-fer	109
III.2.2.1. Mode opératoire :	109
III.2.2.2. Résultats et discussions :	109
III.2.3. Conclusions	122
CONCLUSION GÉNÉRALE	123
BIBLIOGRAPHIE	126
ANNEXE A – FICHES JCPDS DES ETALONS D’IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES EN ANALYSE DRX	142
PRODUCTION SCIENTIFIQUES.....	218
Publications	218
Communications Internationales.....	218
Communications nationales	218

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma des procédés PUREX et de la séparation poussée.	10
Figure 2: Schéma de principe de la transmutation du technétium.	11
Figure 3 : Incorporation des produits de fission dans un réseau vitreux.....	18
Figure 4 : Comparaison entre l'état cristallin et l'état vitreux pour un composé de type oxyde.....	21
Figure 5 : Unités borate, diborate, metaborate, et pyroborate.....	23
Figure 6 : Entités structurales de base dans P_2O_5 et SiO_2	26
Figure 7 : Représentation schématique des groupements phosphates et leur dénomination..	26
Figure 8 : Les groupements Q^n dans les polyphosphates	28
Figure 9 : Anions phosphatés des composés cristallisés et des verres.	28
Figure 10 : Modèle structural de Greaves du verre phosphate de Pb et de Fe.....	31
Figure 11: Schéma de la connectivité par le fer d'un réseau phosphaté.	31
Figure 12 : Schéma des structures $Al(PO_3)_3$, $AlPO_4$ et du verre aluminophosphate de sodium.	32
Figure 13 : Schéma du procédé continu de vitrification des déchets radioactifs	38
Figure 14 : Étapes du procédé de synthèse par voie sol-gel.....	40
Figure 15 : Verre phosphate chargé de DR (a), et verre mixte : verre-fer (b).	41
Figure 16 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.	45
Figure 17 : Diffractogramme d'un mélange de deux composés vitreux et cristallin.	46
Figure 18 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	47
Figure 19 : Exemple de thermogramme ATD.....	50
Figure 20 : Variation de l'enthalpie (H) et du volume (V) du verre en fonction de la température.	51
Figure 21: Interactions rayonnement-matière mises en jeu lors de l'analyse Raman.	53
Figure 22 : Différents mécanismes de diffusion Raman lors de l'excitation par un photon incident d'énergie $h\nu_0$	53
Figure 23 : Spectre Raman total comprenant les raies Stokes, anti-Stokes et Rayleigh.....	54
Figure 24 : Modes de vibration d'une entité Q_0 pour un tétraèdre de silicium isolé.....	55
Figure 25 : Spectres Raman de l'anorthite cristalline et vitreuse.....	55
Figure 26 : Ddifférents types de tétraèdres de phosphate présents dans les verres phosphates.	56
Figure 27 : Paramètres de la spectrométrie Mössbauer.....	58
Figure 28 : Mécanisme d'altération d'un verre métaphosphate.....	63
Figure 29 : Aspect général des verres de synthèse, après coulée (a) et après découpage (b). .	69
Figure 30 : Évolution du volume molaire en fonction du pourcentage de Fe_2O_3 dans un verre phosphate du système $ZnO-PbO-P_2O_5-Fe_2O_3$	71
Figure 31 : Principe de la dureté Vickers.	72

Figure 32 : Diffractogrammes des verres VP et VP+RD synthétisés.	74
Figure 33 : Micrographies MEB de la surface des verres VP (a) et VP+RD (b).	74
Figure 34 : Spectres FTIR des verres VP et VP+DR.	75
Figure 35 : Thermogrammes ATD des verres VP et VP+DR.	78
Figure 36 : Spectres Raman des verres VP et VP+DR.	81
Figure 37 : Spectre Mössbauer du VP.	85
Figure 38 : Spectre Mössbauer du VP+DR.	86
Figure 39 : Verre mixte (verre/fer).....	87
Figure 40 : Diffractogrammes des verres mixtes calcinés à 550°C.	90
Figure 41 : Diffractogrammes des verres mixtes calcinés à 590°C.	90
Figure 42 : Micrographies MEB des matériaux verre-fer.	92
Figure 43 : Spectres FTIR des composites verre-fer contenant différentes teneurs en fer calcinés à 550 et 590°C.	94
Figure 44 : Lixiviation des verres par le test MCC2.....	98
Figure 45 : Courbe de calibration ICP-OES du Mo.	99
Figure 46 : Courbe de calibration ICP-OES de l'As.	99
Figure 47 : Courbe de calibration ICP-OES de l'Al.	100
Figure 48 : Courbe de calibration ICP-OES du P.	101
Figure 49 : Courbe de calibration ICP-OES du Mg.	101
Figure 50 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre non chargé de déchets VP.	103
Figure 51 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre chargé de déchets (VP+DR).	103
Figure 52 : Courbe de perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre VP.....	106
Figure 53 : Courbe de perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre VP+DR.	107
Figure 54 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre pur VP.	110
Figure 55 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre chargé de déchets radioactifs VP+DR.	111
Figure 56 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-10% de Fe.	112
Figure 57 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-20% de Fe.	113
Figure 58 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-30% de Fe.	113
Figure 59 : Evolution de la perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-10% Fe.	116

Figure 60 : Evolution de la perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-20%Fe.	117
Figure 61 : Evolution de la perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-30% Fe.	117
Figure 62 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps en milieu acide et basique dans le matériau verre- 10% Fe.	120
Figure 63 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps en milieu acide et basique dans le matériau verre-20%Fe.	120
Figure 64 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps en milieu acide et basique dans le matériau verre-30%Fe.	121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Période et Activité des PF et actinides	9
Tableau 2 : Composition des verres nucléaires industriels dans différents pays	23
Tableau 3 : Tests standards de lixiviation des déchets radioactifs selon l'AIEA	61
Tableau 4 : Composition chimique des verres VP et VP+DR synthétisés.....	69
Tableau 5 : Densités et volumes molaires des verres VP et VP+DR.....	71
Tableau 6 : Conditions expérimentales utilisées pour l'analyse ATD.....	78
Tableau 7 : Températures de transformations allotropiques et critères de stabilité thermique des verres VP et VP+DR.....	79
Tableau 8 : Paramètres de capacité de formation des verres VP et VP+DR.....	81
Tableau 9 : Principales bandes d'absorption Raman (cm^{-1}) du verre phosphate.....	81
Tableau 10 : Paramètres spectraux Mössbauer de VP et VP+DR.....	86
Tableau 11 : Densité géométrique (dg) des matériaux verre-fer calcinés a 550 °C.....	89
Tableau 12 : Densité géométrique (dg) des matériaux verre-fer calcinés à 590 °C.....	89
Tableau 13 : Identification des phases cristallines par analyse DRX des verres mixtes calcinés à 550°C.....	91
Tableau 14 : Identification des phases cristallines par analyse DRX des verres mixtes calcinés à 590°C.....	91
Tableau 15 : Bandes d'absorption (cm^{-1}) des composites verre-fer calcinés à 550°C et 590°C	93
Tableau 16 : Comparaison des propriétés du verre phosphate VP+DR et des composites verre-fer contenant 30% de fer, calcinés à 550 et 590°C.....	97
Tableau 17 : Relation mathématiques de l'intensité du signal (I) en fonction de la concentration élémentaire mesurée C ($\mu\text{g/mL}=\text{ppm}$) par ICP-OES.....	101
Tableau 18 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m^3) en fonction du temps en As, Na et P pour le verre phosphate non chargé de DR (VP).....	102
Tableau 19 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m^3) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate chargé de déchets (VP+DR).....	102
Tableau 20 : Caractéristiques des verres utilisés au test MCC2 en milieux acide et basique.	105
Tableau 21 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2} kg/m^2) en fonction du temps en As, Na et P pour le verre phosphate pur (VP), lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.....	105
Tableau 22 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2} kg/m^2) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate chargé de déchets radioactifs (VP+DR) lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.....	106
Tableau 23 : Évolution du taux de lixiviation moyen ($10^{-7} \text{ kg/m}^2.\text{s}$) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate pur VP.....	110
Tableau 24 : Évolution du taux de lixiviation moyen ($10^{-7} \text{ kg/m}^2.\text{s}$) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate chargé de déchets radioactifs VP+DR. ...	110

Tableau 25 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m ³) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-10 % fer).....	111
Tableau 26 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m ³) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-20 % fer).....	111
Tableau 27 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m ³) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-30 % fer).....	112
Tableau 28: Caractéristiques des composites verre-fer utilisés au test MCC2 en milieux acide et basique.....	115
Tableau 29 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2} kg/m ²) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite verre-10 % Fer, lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.	115
Tableau 30 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2} kg/m ²) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite verre-20 % Fer, lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.	116
Tableau 31 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2} kg/m ²) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite verre-30 % Fer, lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.	116
Tableau 32 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m ² .s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-10 % Fe).....	119
Tableau 33 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m ² .s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite : verre-20 % Fe.	119
Tableau 34 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m ² .s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite : verre-30 % Fe.	119

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AIEA	Agence Internationale à l'Énergie Atomique.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
ATD	Analyse thermique différentielle.
DSC	Differential Scanning Calorimetry.
DR	Déchet (s) radioactif (s).
DRX	Diffraction des Rayons X.
FMA	Faible et Moyenne Activité.
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
HA	Haute Activité.
HAVL	Haute Activité à Vie Longue.
ICP	Inductive Coupled Plasma spectroscopy.
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standard.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
PF	Produits de Fission.
REE	Rare-earth element (éléments de terres rares).
T_c	Température de cristallisation.
T_f	Température de fusion.
T_g	Température de germination.
VP	Verre Phosphate.
VP+DR	Verre Phosphate chargé de déchets radioactifs.

INTRODUCTION GENERALE

La civilisation moderne utilise diverses sources d'énergie. L'homme a un besoin quotidien de combustibles fossiles, que ce soit pour se rendre au travail, pour s'éclairer, ou encore pour chauffer ou climatiser sa maison. La production d'énergie par les centrales nucléaires est actuellement un moyen de production d'énergie en quantités énormes dans le monde. L'électricité nucléaire a été utilisée pour la première fois en 1951. Aujourd'hui, elle représente 17 % de l'électricité mondiale produite.

L'industrie électronucléaire produit des déchets radioactifs. L'optimisation de la gestion de ces déchets est le défi principal à relever.

Avec le développement de l'industrie nucléaire, le problème du stockage à long terme des déchets nucléaires, dont certains contiennent des radioisotopes se caractérisant par une période radioactive de plusieurs millions d'années, s'est posé. Pour résoudre ce problème, le verre a été choisi comme matrice de confinement de ces déchets, en raison de sa bonne résistance chimique et mécanique à long terme, et de sa capacité à incorporer de fortes concentrations en éléments contenus dans les déchets radioactifs (notés : DR).

L'objectif du confinement des DR est d'assurer la sécurité des générations futures sans leur imposer de sujétion. Il faut par conséquent élaborer des matériaux durables qui permettent de minimiser la radiotoxicité résiduelle (impact à l'exutoire du stockage) pendant la durée nécessaire (soit plusieurs milliers d'années) pour ramener par décroissance radioactive les radioisotopes des déchets à une nocivité basse.

Au cours du stockage, la matrice de confinement doit rester stable sous l'effet du milieu environnant, ainsi que sous celui des auto-irradiations. La résistance à la fracturation est une propriété importante car elle va définir la surface de fissuration. Cette dernière affecte la capacité d'échange entre le milieu environnant et le verre, ce qui influence sa vitesse d'altération par l'eau.

Les procédés de stockage des déchets provenant de toutes sortes d'industries utilisent de plus en plus le verre comme matrice de confinement. Les raisons principales de ce choix proviennent de la grande souplesse de modification de composition des verres. En effet, on peut faire varier la composition des verres de façon continue, ce qui provoque une évolution maîtrisable de leurs propriétés physiques.

A l'heure actuelle, il apparaît que la meilleure solution pour le confinement des déchets de haute activité quels qu'ils soient (produits de fission et actinides) soit la vitrification. Bien qu'un stockage spécifique de ces éléments à vie longue ait été envisagé au sein de matrices céramiques, il est apparu récemment que les verres restaient la solution industrielle la plus intéressante concernant le stockage des déchets de haute activité, aussi bien pour des considérations techniques qu'économiques.

A cet effet, plusieurs types de matrices vitreuses ont alors été envisagées pour le confinement des déchets : les borosilicates, les aluminosilicates, les aluminoborosilicates et les phosphates.

Les produits de fission de haute activité étant abondamment constitués de terres rares, les recherches se sont surtout intéressées à l'étude de compositions vitreuses de la famille des lanthanides. A cette occasion, il a été démontré que les verres riches en terre rares, pouvaient

être considérés comme des matrices intéressantes pour le confinement spécifique des actinides mineurs (Np, Am, Cm, etc.) compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le futur, l'utilisation de nouveaux combustibles, plus riches en uranium ^{235}U , comparés aux combustibles actuels, va inexorablement conduire à un combustible usé contenant plus d'actinides qu'aujourd'hui. L'un des avantages est certes une diminution du nombre de colis à la source, mais il reste un enjeu majeur : diminuer la toxicité des colis de déchets, et en assurer un confinement sûr pour les générations à venir.

Dans ce contexte, mieux comprendre l'incorporation de ces radionucléides dans le réseau vitreux, et leur influence à court ou à long terme s'avère prépondérant. Une des solutions pour répondre à ces questions est de s'intéresser à la structure du verre.

Les verres de phosphates sont l'objet d'un nombre important de publications dans les journaux scientifiques, et pourtant leur production reste confidentielle comparée à celle des silicates. La raison principale est que leur domaine d'application est limité à des niches où la valeur ajoutée est élevée mais les besoins restent limités en quantité.

Les résultats de recherche soutenue font apparaître que les verres de phosphates bénéficient de propriétés potentiellement intéressantes qui peuvent être mises à profit dans diverses applications. On peut citer par exemple, leurs caractéristiques thermo-optiques comme matrice hôte laser pour la protection oculaire et pour la fusion thermonucléaire, leur coefficient de dilatation élevé, leur biocompatibilité, etc. Cependant, l'insuffisance de leur durabilité chimique reste un frein au développement de la majorité des compositions vitreuses. De nombreux efforts ont été réalisés pour améliorer ce point, avec des succès très contrastés. Si les verres à réseau phosphate restent peu durables, les verres dits « à réseau mixte » peuvent présenter une excellente durabilité chimique, l'exemple le plus connu étant les verres phosphates de fer développés par l'équipe de Rolla (USA) pour la vitrification de DR.

Les verres phosphates peuvent être élaborés par des techniques classiques et, généralement, à des températures inférieures à celles des silicates. À l'état fondu, les liquides sont fluides, ce qui facilite l'affinage des verres mais, en revanche, ils sont chimiquement très agressifs et ont une faible durabilité chimique. Pour obtenir des verres stables, en particulier vis-à-vis de l'eau, leur composition peut être optimisée en jouant sur la modification du réseau phosphaté par l'introduction d'oxydes acides (B_2O_3 , Al_2O_3) ou même d'amphotères (ZnO , TiO_2 , Nb_2O_5) ou sur le remplacement partiel de l'oxygène par d'autres ligands.

En revanche, la facilité de P_2O_5 à dissoudre les oxydes donne la possibilité d'élaborer des verres de compositions plus complexes impliquant notamment la formation de « réseaux mixtes » anioniques ou cationiques dont les structures vitreuses s'affranchissent de la présence des liaisons non pontantes. Et un compromis doit donc être trouvé entre composition, propriété, vitrification et solubilité.

Les domaines de vitrification sont très étendus. Ainsi, sur des larges domaines de composition vitreuse, l'étude des relations structure – propriétés en est facilitée.

Ainsi, des verres phosphates à « réseaux mixtes » multicomposants en possession de propriétés spécifiques particulièrement attractives, pourvus d'une durabilité chimique pouvant être équivalente à celle des verres silicates et d'une température de fusion modérée, les

singularisant de ces derniers, sont voués à un développement industriel certain dans les années à venir.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation des matrices de confinement des DR à base de phosphate, qui sont :

- Un verre de phosphate de fer, Le procédé de synthèse employé est basé sur une double fusion à 1100 °C.
- Des matériaux verre-fer à réseau mixte de différents teneurs en Fe_2O_3 , obtenus par calcination de pastilles de composites verre-fer, à 550°C et 590°C.

Nous présentons dans cette étude les principaux résultats concernant les propriétés physiques, microstructurales et la stabilité chimique évaluée par des tests de lixiviation, homologués par l'AIEA.

Cette thèse de doctorat, se présente en trois chapitres :

La partie bibliographique comprenant une description des matériaux synthétisés et des procédures utilisées, la partie expérimentale décrivant la synthèse et la caractérisation des matériaux de confinement que nous avons synthétisé. Puis, une conclusion sur le travail.

La partie bibliographique comprend un premier chapitre qui décrit les DR, leur origine, la classification et la gestion des DR, dont les actinides. Nous aborderons la réglementation sur la gestion des DR dans le monde, et en Algérie. Nous décrirons les différents verres de confinement des déchets, les différentes méthodes de synthèse des matériaux de confinement de l'étude, et l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées : physiques, mécaniques, microstructurales, et chimiques.

La partie expérimentale est divisé en trois grandes parties. La première est consacré à la synthèse et la caractérisation des verres phosphates de fer, dans lesquelles nous présenterons les résultats de la synthèse et la caractérisation des verres purs et chargés par un complexe de DR. La seconde décrit la synthèse et la caractérisation des composites verre-fer, et l'effet de l'ajout du fer sur la structure des matériaux à réseau mixte. La troisième partie récapitule la comparaison des propriétés du verre phosphate et du composite verre-fer, ainsi les propriétés de durabilité chimique des matériaux synthétisés.

Enfin, l'ensemble des travaux aboutissent à une conclusion générale, ayant pour but de dégager les principaux résultats et aboutissements de ce travail.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I RAPPEL SUR LES DÉCHETS RADIOACTIFS

I.1. Introduction

Face à une demande mondiale énergétique en constante augmentation, l'utilisation de moyens de production d'énergie économiques et durables s'impose. Dans ce contexte, plusieurs pays dans le monde, ont choisi la voie du nucléaire, guidés par le désir d'indépendance énergétique, et par le souci d'économiser des ressources épuisables à moyen terme.

Comme la plupart des activités humaines, l'industrie nucléaire produit des déchets. Certains sont des déchets "classiques" qui sont traités suivant les normes et réglementations en vigueur. Ceux qui contiennent des corps radioactifs sont désignés sous le terme de DR. Ces déchets sont incontestablement une source de dangers par les rayonnements qu'ils émettent. Il est donc essentiel de s'en protéger et d'en protéger les générations futures.

Ce dernier point étant crucial. De nombreuses études et recherches à travers le monde sont menées dans le souci de stocker et/ou d'éliminer définitivement tout danger pour l'homme et son environnement, qui pourrait venir d'une gestion défailante de ces déchets.

Aussi, ce chapitre se propose de décrire l'origine, la classification et la gestion des DR, de définir les matrices de confinement de ces déchets, et enfin d'aborder les notions relatives à la réglementation sur la gestion des DR dans le monde, et en Algérie.

I.2. Définition et classification

Les DR sont des matières radioactives, dont aucun usage n'est prévu et dont la dispersion dans l'environnement n'est pas autorisée.

Rappelons que la radioactivité est un phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux atomiques instables, dits radio-isotopes, se transforment, par désintégration radioactive, en dégageant de l'énergie sous forme de rayonnements divers, pour se transformer en des noyaux atomiques plus stables ayant perdu une partie de leur masse.

Selon la définition de l'AIEA (Agence Internationale à l'Énergie Atomique), est considéré comme déchet radioactif « **toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue, et qui contient des radionucléides en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle** » [1].

Les DR ultimes sont des déchets qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment.

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** des nucléides qu'ils contiennent : c'est le temps nécessaire pour que l'activité d'un radionucléide dans un échantillon diminue de moitié.

Les déchets nucléaires sont d'une grande diversité d'origine et de nature (déchets solides, liquides et combustibles usés) et sont d'origine civile ou militaire.

L'AIEA a, dès 1994, engagé une réflexion afin de mettre au point un système international de classification des DR. Plusieurs critères de classement ont été envisagés comme par exemple, en fonction de l'état physique (solide, liquide, gaz), de la quantité produite, de l'activité générée ou bien encore selon l'exutoire ultime du déchet (entreposage en surface, en couche géologique). C'est finalement selon leur dangerosité qu'ils ont été classés et ceci en fonction de trois critères :

- L'activité par unité de masse : elle traduit le nombre de désintégrations radioactives spontanées par seconde à un instant donné et par unité de masse. Elle s'exprime généralement en becquerel par gramme (Bq/g).
- La période de décroissance radioactive : elle représente le temps nécessaire à une diminution de moitié de l'activité. A la différence de l'activité, elle est spécifique à un radioisotope donné.
- Les émissions issues des désintégrations radioactives :
 - L'émission α . Elle se caractérise par la production d'un noyau d'hélium. Elle est associée à des noyaux massifs, de nombre de masse élevé.
 - L'émission β^- ou β^+ . Elle traduit respectivement le départ d'un électron ou d'un positon suivant le schéma :

$${}_0^1n \longrightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e \quad (\text{Émission électronique})$$

$${}_1^1p \longrightarrow {}_0^1n + {}_1^0e \quad (\text{Émission positronique})$$
 - L'émission neutronique est mise en jeu lors des réactions de fission. Appliquée au cas des noyaux d'uranium 235, elle est à la base de la production actuelle d'électricité d'origine nucléaire.
 - L'émission γ est une onde électromagnétique énergétique. Elle traduit le retour à l'état fondamental des noyaux fils.
 - L'émission thermique représente l'énergie calorifique libérée par la réaction [2].

Selon des critères internationalement reconnus, six classes de DR ont été retenue par l'AIEA [3] :

A. Les déchets "**exempts de contrôle**" ont une activité si faible qu'ils ne nécessitent pas de traitement différent de celui appliqué aux déchets industriels ordinaires.

B. Les déchets de Très Courte Activité (TCA) : ce sont les déchets issus du démantèlement des installations nucléaires, qui peuvent être stockés sur une période limitée jusqu'à quelques années. Par la suite, ils sont éliminés sans contrôle ou ré-utilisés. Cette classe comprend les déchets contenant principalement des radionucléides à très courtes demi-vies.

C. Les déchets de très Faible Activité (TFA) : Ce sont les déchets qui ne répondent pas aux critères des DR TCA, mais qui ne nécessitent pas un niveau élevé de confinement et d'isolement.

D. Les déchets de Faible Activité (FA) : ils contiennent des radioéléments de période inférieure à 30 ans. Au terme d'une surveillance de 300 ans (10 périodes radioactives), leur activité aura donc diminué d'un facteur de 2^{10} , soit un niveau proche de la radioactivité naturelle. Ce sont des déchets stockables sur des sites de surface.

E. Les déchets de moyenne activité et à vie longue (MAVL) : Ce sont les déchets de moyenne activité et à vie longue. Ces déchets contiennent des quantités significatives de radioéléments à longue demi-vie (supérieure à 30 ans). Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible (effluents, coques et embouts). Ils sont aujourd'hui entreposés en surface dans des bâtiments spécialement aménagés sur leur site de production.

F. Les déchets de haute activité et à vie longue (HAVL) : Ils contiennent des radioéléments émetteurs alpha, beta et gamma, dont la période peut s'étendre sur plusieurs milliers, voire millions d'années. Ils proviennent essentiellement du traitement du combustible usé, issu des centrales nucléaires. Les principaux éléments présents dans les combustibles usés sont : l'uranium, les actinides mineurs (notés AM) et certains produits de fission (notés PF) comme le technétium 99 ou le césium 135 (Tableau 1). Ils sont destinés à un stockage géologique.

Aux vues de leurs caractéristiques, de par leur diversité et la radiotoxicité élevée de certains éléments, ils font plus particulièrement l'objet de toutes les attentions tant sur la question de leur conditionnement que sur l'étude de leur stockage.

I.3. Gestion des déchets radioactifs

Afin de mieux gérer les DR, il est nécessaire de connaître la nature des isotopes qui les constituent (activité, pouvoir thermogène, période), leurs proportions mais aussi leur affinité du point de vue de l'environnement (mobilité dans le sol, dans l'eau, volatilité, etc.).

Les déchets solides, constitués d'accessoires de manipulations (gants, masques, papiers, etc.) de produits technologiques (gainés, câbles, etc.) ou tout simplement de matériaux ayant été à proximité d'une enceinte nucléaire (bétons, armatures en fer, etc.), sont, selon leurs activités radioactives, incinérés ou compactés puis enrobés dans des liants hydrauliques ou organiques cimentaires ou bitumineux, respectivement. Les déchets liquides peuvent être, soit des effluents issus des laboratoires de recherche ou du retraitement du combustible usé.

Les boues étant considérées de faible activité, elles sont gérées comme les déchets solides, c'est-à-dire conditionnées par enrobage par des liants hydrauliques. Concernant les autres liquides, ceux-ci étant composés d'isotopes radioactifs de moyenne et haute activité, la procédure industrielle de gestion adoptée est leur vitrification dans des verres.

Tableau 1: Période et Activité des PF et actinides [4].

Produits de Fission	Période (année)	Activité (10 ⁹ Bq/g)	Actinides	Période (année)	Activité (10 ⁹ Bq/g)
⁹⁰ Sr	28.15	5270	²³⁷ Np	2.14 10 ⁶	0.026
⁹³ Zr	1.5 10 ⁶	1298	²³⁸ U	4.47 10 ⁹	0.00001
⁹⁹ Tc	2.14 10 ⁵	0,63	²³⁸ Pu	87.7	646
¹⁰⁶ Ru	372.6	125423	²³⁹ Pu	2.4 10 ⁴	2.26
¹²⁵ Sb	2.76	44417	²⁴⁰ Pu	6537	8.4
¹³⁵ Cs	2.3 10 ⁶	0.03	²⁴¹ Pu	14.4	3700
¹³⁷ Cs	30.15	3217	²⁴¹ Am	432	126
¹⁴⁴ Cs	285	115987	²⁴² Cm	163	122923
¹⁴⁷ Pm	2.62	35922	²⁴³ Am	7380	6.84
¹⁵⁴ Eu	8.5	5393	²⁴⁴ Cm	18.1	2993

La gestion des DR a pour objectif de prendre en charge les déchets de manière à protéger la santé humaine et l'environnement, aujourd'hui et à l'avenir, sans imposer de contraintes excessives aux générations futures. L'enfouissement est une solution appropriée qui répond parfaitement aux légitimes exigences de sécurité.

Actuellement, la gestion des DR dans le monde s'organise selon deux options : le choix de retraiter le combustible avant un entreposage et/ou un stockage ou bien le choix de l'entreposage/stockage sans retraitement. Quelle que soit la politique choisie, il est nécessaire de laisser refroidir les assemblages de combustibles usés en piscine pour laisser décroître les radionucléides à vie courte, afin qu'ils perdent ainsi une partie de leur puissance résiduelle (au moins 5 à 10 ans) [5].

Les grands principes de la gestion des DR sont :

- Séparer et concentrer,
- Diluer et disperser,
- Traiter et stocker.

I.3.1. Séparer et concentrer

Séparer les radionucléides de nature très diverse, permet d'envisager des solutions spécifiques à chacun, et ainsi de réduire considérablement le volume des colis de DR HAVL. La séparation poussée des radionucléides à vie longue vise à extraire non seulement l'uranium, mais aussi les AM. L'intérêt de cette séparation est d'obtenir au final des colis de déchets qui, au bout de quelques centaines d'années, présentent un inventaire radiotoxique comparable à celui existant dans le minerai d'uranium naturel, initialement utilisé [6].

La séparation poussée [7] des éléments a pour but final de pouvoir gérer individuellement chaque élément constitutif du déchet.

Ainsi le combustible est dissout dans une solution d'acide nitrique à chaud : les insolubles de dissolution sont alors récupérés par clarification de la solution de digestion. La solution liquide récupérée subit ensuite une première étape de séparation qui consiste à dissocier les éléments non valorisables (PF, AM) des éléments valorisables comme l'uranium. Ceci est réalisé

par extraction liquide-liquide. Après extraction à l'aide d'un extractant organique (dodécane contenant environ 30 % de Tri-butyl phosphate), les PF et les AM sont donc séparés dans la phase aqueuse d'acide nitrique.

Ce procédé appelé : PUREX permet de récupérer le neptunium (Np), le technétium (Tc) et près de 99 % de l'iode.

La phase aqueuse résiduelle d'acide nitrique, contenant des PF et des AM, est vitrifiée. Cependant, dans le cadre d'une séparation poussée des éléments radiotoxiques, elle pourrait subir d'autres traitements (procédés DIAMEX et SANEX), permettant en particulier d'extraire l'américium et le curium (Figure 1).

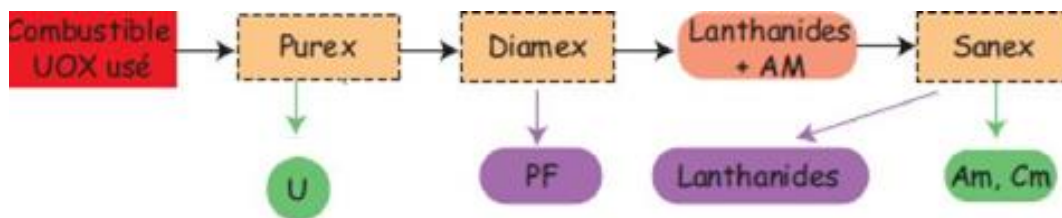


Figure 1 : Schéma des procédés PUREX et de la séparation poussée.

PF : produits de fission, AM : actinides mineurs.

I.3.2. Diluer et disperser

Pour de nombreux effluents liquides et gazeux, de diverses provenances, les radionucléides, tels que le carbone-14 et le tritium, qui ne sont pas radiotoxiques, sont dilués jusqu'à une concentration comparable à leur concentration dans le milieu naturel, puis ils sont dispersés dans l'environnement.

I.3.3. Traiter et stocker

a) Le retraitement : Certains PF, plus mobiles que les actinides, sont susceptibles d'avoir un impact sur l'environnement. Le retraitement, qui permet d'isoler l'U, autres actinides et les PF, a pour premier objectif le recyclage de ces radioisotopes du combustible, qui sont des matières énergétiques. Il a pour deuxième objectif de diminuer la radiotoxicité à long terme des résidus.

b) La transmutation : La transmutation consiste à modifier les noyaux de certains isotopes pour les transformer en corps stables ou à durée de vie plus courte. Trois solutions sont envisagées pour aboutir à ce résultat : la transmutation photonique, protonique et neutronique. Ne possédant pas de charge électrique, les neutrons, par des phénomènes de capture et de fission apparaissent comme les meilleurs candidats pour réaliser la transmutation des radionucléides. Les neutrons sont produits dans les réacteurs. L'efficacité de la transmutation dépend des sections efficaces neutroniques de capture et de fission des radioéléments, qui sont fonction du spectre neutronique (flux, énergie, etc.) [7]. La transmutation se fait par capture neutronique pour les PF, ou par fission pour les AM. La figure 2 donne l'exemple de la transmutation du technétium 99 [8].

Dans la pratique, la transmutation est principalement étudiée pour les AM pour lesquels un rendement proche de 90 % peut être attendu. Elle se fait dans un réacteur à neutron rapide – RNR.

c) Le conditionnement : l'objectif du conditionnement des DR en matrices et/ou en colis de déchets est de garantir le confinement durable des radionucléides. Les colis doivent donc répondre à un certain nombre de spécificités déterminées, en partie, par les propriétés des isotopes à immobiliser. Ils doivent présenter une bonne résistance aux dégâts d'irradiation.

En raison du pouvoir thermogène de certains isotopes (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{244}Cm), un colis de DR doit également pouvoir supporter un échauffement important au cours des premières années du stockage. De plus, en cas de contact avec un vecteur de dissémination de radionucléides vers la biosphère, comme l'eau, il doit présenter une bonne résistance à la lixiviation [9].

d) L'entreposage : Quelle que soit sa forme stabilisée (compacté, verre, ciment, etc.), le déchet est inséré dans un conteneur afin de faciliter sa manutention. Le conteneur obéit à un certain nombre de spécifications. L'ensemble, constitué par le déchet stabilisé et le conteneur, forme le colis. Ce dernier passe ensuite par un entreposage à plus ou moins long terme, ou un stockage définitif en couches géologiques [10].

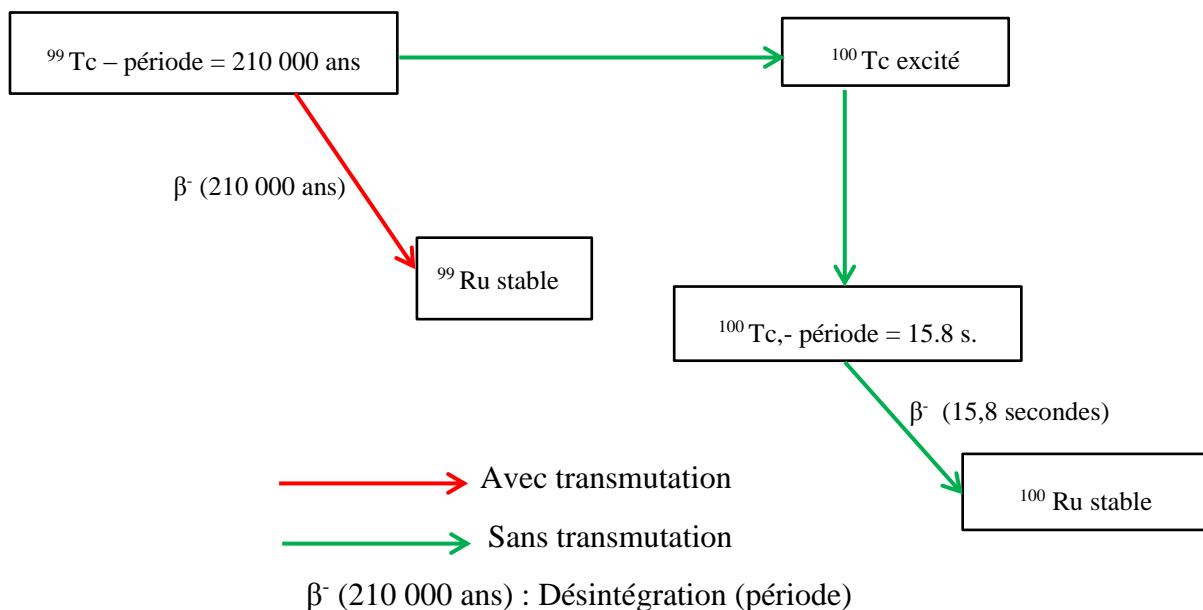


Figure 2: Schéma de principe de la transmutation du technétium.

e) Le stockage : Le principe du stockage est la mise au rebut et la surveillance, jusqu'à ce que la radioactivité qu'il contient soit comparable à la radioactivité naturelle.

Il existe aujourd'hui plusieurs types de stockage. Il existe plusieurs façons de stocker un DR. Les modes de stockage les plus courants sont les suivants :

➤ **Le stockage en surface**

Il consiste à stocker les DR dans des hangars spécialement aménagés, étanches et surveillés, pour des périodes indéterminées. L'avantage de ce type de stockage est qu'il permet

de reprendre les colis de DR à n'importe quel moment, sans que cela ne coûte cher pour l'exploitant.

➤ **Le stockage en sub-surface**

Le stockage en sub-surface, dit à faible profondeur, concerne des profondeurs allant de quelques dizaines de mètres à 200 m.

La technologie du stockage à faible profondeur est utilisée depuis de nombreuses années. Elle consiste à isoler les déchets de l'environnement pendant le temps nécessaire à la quasi-disparition de leur radioactivité. Dans les sites modernes, les déchets solides doivent être conditionnés et placés dans des conteneurs. Les exigences techniques de sûreté relatives au conditionnement des déchets sont généralement moins strictes que pour le stockage géologique, dans la mesure où il s'agit, pour la plupart, d'inventaires radioactifs dont les demi-vies sont plus courtes. Les conteneurs sont empilés dans des monolithes en béton, couverts pendant la mise en place des déchets. Ces cellules en béton sont érigées sur des couches d'argile. Quand le monolithe en béton est plein, il est fermé par une couverture en béton, puis recouvert d'une couche imperméable. Une fois les cellules du dépôt fermées, elles sont recouvertes d'argile, de différents matériaux et de terre. Il s'ensuit une période de surveillance estimée à quelques centaines d'années [11].

➤ **Le stockage en couche géologique profonde**

Une des solutions "nominales" actuelles pour le devenir des DR, PF et AM, consiste à les stocker à grande profondeur (de 300 à 500 m), dans des galeries creusées dans une couche géologique stable, dense et étanche (granit, tuf volcanique ou argile) [12]. Ces déchets sont vitrifiés, et devraient être capables d'assurer le confinement des matières durant 10 000 ans.

Le principe qui guide le stockage en couches géologiques est celui du concept multi-barrières [13]. Il permet d'assurer la pérennité du confinement par la redondance des obstacles à la dissémination des radionucléides vers la biosphère. On distingue trois barrières :

- Le colis de déchet,
- La barrière ouvragée. C'est une installation destinée à accueillir un ensemble de colis. Elle comporte des barrières de confinement additionnelles, comme des argiles compactées, entre les colis et la géosphère,
- La barrière géologique, constituée par la roche hôte.

Donc, on peut conclure que la sûreté du stockage géologique repose à la fois sur la faible perméabilité et la capacité de rétention du milieu hôte, et sur la durabilité chimique du sur-conteneur et de la matrice vitreuse dans laquelle sont piégés les radioéléments. La prévision du comportement à long terme reste l'un des enjeux majeurs des études menées.

Signalons enfin qu'à l'ensemble de ces éléments s'ajoute également la prise en compte des contraintes technico-économiques dans le choix et la mise en œuvre du site de stockage : emprise au sol de l'installation, évacuation de la chaleur, et coût de l'exploitation.

D'autres facteurs, non technologiques, peuvent avoir une influence non négligeable. C'est le cas de l'acceptation par l'opinion publique.

Actuellement dans le monde, le concept du stockage géologique est encore à l'étude. Parmi les pays les plus avancés, et qui comptent exploiter leurs sites de stockage de manière opérationnelle sont la France, la Belgique et la Finlande [14].

I.4. La réglementation sur la gestion des déchets radioactifs en Algérie

En Algérie, l'utilisation de sources radioactives est courante dans différents domaines d'activités notamment en médecine, dans la recherche et l'industrie. L'utilisation de ces sources radioactives, scellées ou non scellées, entraîne nécessairement la génération de DR, qu'il convient de gérer de manière appropriée afin de protéger les travailleurs, le public et l'environnement contre les nuisances radiologiques. Cela est réalisé conformément aux procédures et pratiques internationalement reconnues.

Avec l'adhésion de notre pays au Traité sur la non-prolifération des armes nucléaires, la signature de l'accord de garanties généralisées avec l'AIEA, et la signature imminente du protocole additionnel à l'accord de garantie, il est attendu que le programme de promotion et de développement de l'énergie et des techniques nucléaires, en s'intégrant au sein des plans nationaux et des programmes de développement sectoriels, occupe une place importante dans la politique nationale de recherche-développement.

Le Décret numéro 96-436 du 1^{er} décembre 1996 porte création du Commissariat à l'Énergie Atomique en tant qu'organe de conception et de mise en œuvre de la politique nationale de promotion et de développement de l'énergie et des technologies nucléaires.

Ce Décret a été pris en application de la loi numéro 83-03 du 5 février 1983, relative à la protection de l'environnement et a été publié au Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire numéro 75, du 4 décembre 1996.

Le Commissariat a de nombreuses missions, parmi lesquelles :

- Étudier et proposer les éléments d'une stratégie nationale dans le domaine de l'énergie atomique, conformément aux orientations, priorités et décisions arrêtés par l'autorité de tutelle,
- Assurer les conditions de stockage des déchets radioactifs et de veiller à leur gestion et leur contrôle,
- Contribuer, en liaison avec les instances concernées, à l'élaboration des normes techniques et de sécurité se rapportant à son domaine d'activités, et de veiller à la mise en œuvre de mesures propres à assurer la protection des personnes, des biens et de l'environnement contre les radiations.
- Contribuer, en liaison avec les instances concernées, à l'élaboration des normes de sûreté nucléaire et radiologique et de réglementation technique générale concernant les installations nucléaires, les installations de gestion de matériaux radioactifs, et les installations de déchets radioactifs ;
- Participer avec les autorités concernées à l'élaboration de tout projet de texte à caractère législatif ou réglementaire se rapportant à l'énergie nucléaire ;
- Assurer la collecte, la conservation et la diffusion de l'information scientifique et technique et de toute autre information en relation avec le domaine de l'énergie atomique.

Un autre décret présidentiel numéro 14-195 du 8 Ramadhan 1435 correspondant au 6 juillet 2014, fixe les dispositions de sécurité nucléaire applicables à la protection physique des installations nucléaires, des matières nucléaires et de la sécurité des sources radioactives [15].

Malgré son fort potentiel d'hydrocarbures conventionnels et non conventionnels, l'Algérie s'engage dans l'énergie nucléaire et prépare déjà à travers les réacteurs expérimentaux sa première centrale nucléaire attendue à l'horizon 2025 [16]. L'engagement de l'Algérie dans l'énergie nucléaire est sans doute irréversible. Et bien sûr comme toute industrie, l'industrie nucléaire est confrontée à la gestion des déchets qu'elle produit. D'ici là, toute la réglementation sur la gestion des déchets doit être mise en place. Un premier décret traitant de la classification et de la gestion des DR existe déjà et est appliqué [17].

I.5. Confinement des déchets radioactifs

La gestion des DR est étroitement dépendante des matériaux utilisés pour leur conditionnement : verres, ciments, bitumes. Ces matériaux sont destinés à confiner la radioactivité des déchets, et à les mettre sous une forme solide et stable, permettant leur manipulation et leur stockage.

La gestion des DR pose le double problème de l'élaboration des matrices et des colis, et de leur comportement à long terme, en entreposage ou en stockage. Il s'agit principalement de maîtriser la corrosion, la fatigue, le fluage, la fragilisation et le gonflement sous irradiation des matériaux, métaux, alliages ou céramiques.

Pour relever ces défis, tous les types de matériaux sont examinés : métaux et alliages continueront d'être utilisés pour leur ductilité, leur résistance mécanique et leur souplesse de mise en œuvre. Les céramiques sont envisagées du fait de leur résistance mécanique, thermique et chimique. Elles posent le problème du coût du procédé. C'est pourquoi beaucoup des matériaux du futur seront des composites, car ils permettent d'allier les qualités de leurs composants sans en avoir les défauts.

I.5.1. Notion de barrières de confinement en sûreté

Les solutions de PF ne peuvent pas être conservées indéfiniment en cuves, à cause de la corrosion qui limite leur durée de vie. Il faut donc isoler ce type de déchet dans une matrice de stockage conçue pour assurer un confinement sur des échelles de temps compatibles avec la durée de vie des radionucléides, et faire en sorte que les radionucléides n'entrent pas en contact avec la biosphère. Le principe de sûreté adopté repose sur l'existence de plusieurs barrières de confinement dont le rôle est d'empêcher ou de limiter la migration des radionucléides. Le matériau de conditionnement, verre ou céramique, constitue une première barrière de confinement. Ses propriétés doivent donc être parfaitement maîtrisées et son comportement garanti sur le long terme. Viennent ensuite le conteneur métallique, puis la barrière ouvragée et enfin la formation géologique.

I.5.2. Matrices de confinement des déchets radioactifs

a) Les céramiques

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.

Des matrices céramiques silicates, aluminates ou titanates polyphasées ont déjà été étudiées. C'est le cas des matrices titanates Synroc (acronyme de Synthetic Rock) [18], qui sont capables d'incorporer quasiment tous les éléments présents dans les déchets de haute activité. Ces matériaux sont constitués de minéraux naturels, géochimiquement stables et qui sont connues pour leur capacité de confinement des actinides naturels (U, Th) [19].

Les matrices Synroc, sont généralement composées de quatre phases titanates : la hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), la pérovskite (CaTiO_3) ainsi que le rutile (TiO_2). Chacune de ces phases permettant d'immobiliser une partie des éléments présents dans les solutions de PF. Il a été montré que ce type de matrice peut incorporer jusqu'à 30 m.% de DR.

Les principaux critères de sélection d'une matrice céramique pour le confinement des DR sont une bonne capacité d'accueil des éléments qu'elle doit bien confiner, une excellente durabilité chimique, et une bonne tenue à l'auto-irradiation.

Les céramiques de confinement des DR peuvent être classées en quatre groupes basés sur le cation principal qu'elles contiennent et le type de leur cristal. On distingue : les oxydes simples, les silicates, les phosphates et les oxydes complexes [20].

Parmi les différentes matrices de confinement spécifiques envisagées, on peut citer :

- Les phases de type **apatite** [21, 22] qui permettent de confiner suivant leur composition l'iode et les actinides. L'iode peut être confiné jusqu'au taux de 7% massique dans des iodoapatites $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$. Les actinides peuvent s'insérer jusqu'à des teneurs massiques de 10 %, dans des fluorapatites mono-silicatées (britholite). La formule retenue pour le confinement des actinides est $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, dans laquelle le néodyme (Nd) constitue un simulant des AM. Ces phases, obtenues au laboratoire par frittage, présentent une durabilité chimique élevée en milieu aqueux faiblement alcalin. Elles sont également stables thermiquement et résistent aux dégâts d'irradiation.
- La **zirconolite** $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [23-25] : elle peut confiner les lanthanides et les actinides jusqu'à des valeurs pondérales élevées. La zirconolite est un minéral relativement rare dans la nature. Les zirconolites naturelles du Sri Lanka, âgées de 550 millions d'années, contiennent jusqu'à 20 % massique de thorine ThO_2 (et certaines 14% d'uraninite UO_2). Bien qu'étant aujourd'hui amorphisées sous l'impact de l'auto-irradiation, elles ont néanmoins résisté aux processus d'altération du milieu naturel. Des matrices de stockage pour AM de type vitrocéramiques, renfermant de la zirconolite ont également été étudiées [26, 27].
- La **hollandite** [28, 29] : $\text{Ba}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$, constitue une matrice spécifique pour le confinement du césium. Elle peut être synthétisée par voie alcoxyde et oxyde. Des études

récentes par irradiation externe aux électrons, simulant les rayons β dus au césium, ont mis en évidence de faibles modifications structurales au sein de cette matrice montrant sa bonne tenue sous l'effet de l'auto-irradiation [30, 31].

- D'autres types de matrices cristallines phosphatées telles que les **monazites** [32] et le **PDT** (phosphate diphosphate de thorium) [33-35] ont été développées pour le conditionnement des actinides. Des recherches ont également été menées sur des céramiques titanates ou phosphates ou des matrices métalliques pour le conditionnement du technétium. Ces matrices présentent des performances intéressantes (capacité d'incorporation des radioéléments, résistance à l'altération par l'eau). Cependant, même si actuellement leur synthèse est maîtrisée à l'échelle du laboratoire. Il reste à démontrer la faisabilité de l'adaptation du procédé de synthèse à l'échelle industrielle.

b) Verres et vitrocéramiques

Parmi les matériaux de conditionnement de DR, les matrices vitreuses présentent un certain nombre d'avantages pour le confinement des DR non séparés de haute activité. Les matrices vitreuses, par leur caractère amorphe, présentent une structure très tolérante et peuvent confiner des radionucléides de natures chimiques très diverses, grâce à la souplesse de leur structure ; comparativement à des structures cristallines, qui sont beaucoup plus spécifiques à l'insertion de certains éléments par substitution à des atomes de leur structure [36]. On dit que le verre est une matrice de stockage non spécifique des DR.

Dans les solutions de PF, de nombreux oxydes entrent dans la composition des déchets à confiner (plus de trente oxydes). Seuls les platinoïdes (Pd, Ru, Rh) et les chalcogénures Se et Te ne sont pas solubles dans la matrice vitreuse, mais se présentent sous forme de petites particules métalliques ou d'oxydes de tailles micrométriques finement dispersées.

Les verres retenus pour le confinement des DR présentent une très bonne durabilité chimique. Ce point est particulièrement important en condition de stockage géologique profond car le verre constitue la première barrière au relâchement des radionucléides dans la biosphère.

De nombreuses études s'appuyant sur des recherches expérimentales et théoriques ont été menées sur le comportement à long terme de matrices vitreuses soumises à la lixiviation, en particulier dans les laboratoires du CEA de Marcoule.

Les verres bénéficient aujourd'hui de près de quarante années d'expérimentation en laboratoire et à l'échelle industrielle. Les verres présentent une bonne tenue à l'auto-irradiation [37]. Un dernier avantage est la facilité de mise en œuvre de la fabrication des verres nucléaires (fusion et coulée) à l'échelle industrielle.

Le choix d'une matrice vitreuse adaptée au confinement d'un type de déchet particulier résulte par conséquent d'un compromis entre toutes ces propriétés. Actuellement, les verres borosilicatés sont utilisés à l'échelle industrielle pour confiner les déchets de haute activité en France (verre R7T7), aux USA, au Royaume-Uni, en Russie, en Belgique, en Allemagne et au Japon. Les verres de phosphates ne sont employés qu'en Russie [38].

Dès la fin des années cinquante, le développement des programmes de traitement des combustibles nucléaires utilisés dans les réacteurs de production d'électricité a conduit à trouver

une solution scientifique, et industrielle, pour confiner les déchets ultimes liquides de haute activité et à vie longue, qui étaient sous forme de solutions nitriques de PF.

Le verre est capable de confiner une trentaine de radionucléides, non pas par enrobage, mais grâce à l'existence de liaisons chimiques avec des constituants oxydes formateurs de réseau vitreux (figure 3). En effet, l'ordre local à courte distance lui permet de se réarranger pour accueillir des atomes de tailles ou de caractéristiques chimiques différentes [39,40].

Les verres de stockage des DR doivent répondre à de nombreuses caractéristiques physico-chimiques et nucléaires, qui permettent d'assurer la sûreté et la sécurité du colis de DR qui les contient [41]. Parmi ces caractéristiques, on peut citer :

- Il doit être capable d'incorporer l'ensemble des constituants de la solution de déchets et garder une bonne homogénéité de composition,
- Le verre doit avoir une bonne stabilité thermique. En effet, le matériau est susceptible de cristalliser localement lors de l'échauffement créé par la décroissance radioactive de certains éléments ou lors du refroidissement du colis de DR, si la température à l'intérieur du colis est supérieure à la température de transition vitreuse du verre. Alors des cristaux se forment et peuvent provoquer des fissures. Ces fissures entraînent alors des gonflements dans le verre, qui conduisent à des modifications de compositions locales (diminution de la durabilité chimique). De plus, cela peut induire une lixiviation plus rapide des éléments qu'il contient.
- Le comportement du verre vis-à-vis de l'auto-irradiation à long terme (vieillessement physique) et de la lixiviation (vieillessement chimique) doit être optimal, afin d'éviter le relâchement des espèces radioactives pendant leur décroissance radioactive.
- Les autres contraintes sont essentiellement d'ordre technologique : la température d'élaboration des verres doit être la plus basse possible. Actuellement, la résolution des contraintes technologiques permet d'aller jusqu'à environ 1100 °C, afin d'assurer une durée de vie optimale des fours industriels de fusion, et de permettre des rejets inférieurs aux seuils légaux permis, et faciliter le traitement des gaz émis. La viscosité des verres ne doit pas dépasser 200 poises à 1100 °C.

Les vitrocéramiques apportent une solution pour pallier les défauts des verres, de par la double enveloppe qu'ils représentent. Ce sont des matériaux polycristallins biphasiques, constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des particules cristallisées appelées "cristallites" [42]. Dans la littérature, plusieurs vitrocéramiques ont été étudiées pour des applications nucléaires majoritairement dans des systèmes silicatés [23].

À la fois vitreux et cristallins, les matériaux vitrocéramiques sont intéressants pour confiner durablement des DR à haute activité. La recherche de vitrocéramiques permettant de bénéficier à la fois de la technologie verrière et des propriétés supérieures des phases cristallines de confinement est donc particulièrement intéressante.

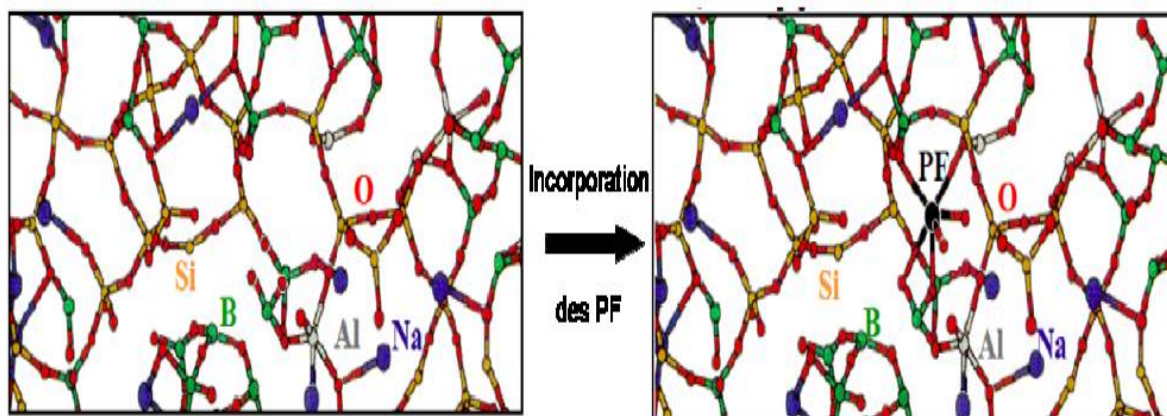


Figure 3 : Incorporation des produits de fission dans un réseau vitreux [40].

De plus, dans le cas idéal où après traitement de dévitrification partielle, les AM seraient préférentiellement confinés dans la phase cristalline formée au sein du verre, ces derniers bénéficieraient 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.

c) Bétons et ciments

L'emploi des bétons, ordinaires ou spéciaux, est une solution généralement retenue lorsqu'il s'agit de mettre en place une protection contre les rayonnements sur une grande envergure, avec ou sans rôle de structure.

De ce fait, les applications des bétons de radioprotection dépassent largement le cadre des réacteurs nucléaires, puisque ces matériaux sont utilisés dans des installations aussi variées que les usines de retraitement, les sites d'entreposage, les accélérateurs de particules, les centres hospitaliers, ou les centres d'ionisations alimentaires, etc. [43].

Parmi les applications nucléaires du béton, la protection contre les rayonnements est l'une des plus importantes, après l'édification de structures et le confinement de la radioactivité. L'intérêt du béton vis-à-vis de la radioprotection résulte d'un ensemble original de propriétés. Son caractère composite autorise de très grandes variations de composition en fonction des performances exigées. Les constituants de base sont, sauf exception, facilement disponibles et de coût modéré. Enfin, il existe généralement un bon compromis entre les propriétés mécaniques et les propriétés d'atténuation [44, 45].

Depuis une vingtaine d'années, diverses avancées conceptuelles et technologiques ont été réalisées dans le domaine des bétons de génie civil. Elles s'avèrent, en grande partie, transposables aux bétons de radioprotection. Il s'agit :

- De l'émergence de la notion de durabilité, qui s'intéresse au maintien des performances dans la durée, dans l'intention de prolonger la vie de certains ouvrages ;
- Des nouvelles méthodes de formulation, basées sur l'optimisation du squelette granulaire, et sur la technologie des adjuvants, permettant la mise en œuvre de bétons de plus en plus compacts et durables.

d) Structures composites particulières

- Matériaux céramique-argile « clay-ceramic » [46]

Pour associer une argile à un verre, on peut employer deux méthodes différentes :

- La méthode classique de synthèse des verres par fusion,
- La méthode par étapes, qui consiste à synthétiser d'abord un verre par une des méthodes de synthèse conventionnelles, puis, de réaliser un frittage à haute température pour associer le verre à l'argile.

Dans cette seconde méthode, le verre est refroidi brutalement dans de l'eau pour obtenir une fritte de verre (en grains) puis une pastille d'un mélange argile/verre est élaborée, en mélangeant les deux matériaux dans les proportions voulues, et en faisant un compactage dans une presse hydraulique pour obtenir une pastille compacte.

Cette pastille est cuite en dessous de la température de fusion du verre à haute température, pour obtenir une céramique mixte verre/argile, très dure où les DR sont encastrés dans le verre qui est lui-même enrobé dans de l'argile.

- Matériaux métal-verre [47]

Certaines formulations de matériaux vitreux ont également été renforcées par association à un métal. On obtient une structure compacte dans laquelle le verre est dispersé dans un métal comme le verre. Comme pour les vitrocéramiques, on obtient un double confinement des isotopes, qui sont dans la phase vitreuse. Ces matériaux n'ont pas la structure d'un alliage, ni celle d'un verre pur. Ce sont des composites, contenant deux phases : le verre et le métal.

CHAPITRE II LES VERRES DE CONFINEMENT DES DÉCHETS RADIOACTIFS

II.1. Les verres

Le verre, malgré ses multiples applications (verres photochromes, vitrocéramiques, matrice de déchets nucléaires, etc.) est encore un matériau assez mal connu, principalement du fait de son caractère désordonné et difficile à décrire.

II.1.1. Historique

Le verre est un des plus anciens matériaux connus par l'homme [48]. Dans les temps préhistoriques, on utilisait déjà les obsidiennes pour la confection des couteaux, pointes de flèches, etc.

Ce verre naturel est originaire des îles grecques de mélos et de Théra. Les plus anciens objets en verre, produits par l'homme, ont été découverts en Egypte. Ils remontent à environ 300 ans avant J.C. mais vraisemblablement la manière d'obtenir le verre a été découverte auparavant en Mésopotamie environ 4500 ans avant Jésus Christ [49]. Il s'agissait de verres silico-sodo-calciques, de compositions voisine des verres industriels actuels, qui étaient obtenus en fondant ensemble le sable avec des « flux » alcalins, que fournissaient des cendres des végétaux marins ou bien certains minerais, tel que le natron.

II.1.2. Définitions du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité, dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision. Donc, pour définir un verre, on a le choix entre une définition opérationnelle et une définition structurale [48].

a) Définition opérationnelle du verre

« *Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé* ». Cette définition restreint le terme verre aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

b) Définition structurale du verre

« *Le verre est un solide non cristallin* ». Suivant cette voie, les termes : « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes. En réalité, ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante. La définition structurale bien que simple en apparence est très générale. Si le verre est bien un solide non cristallin, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre. C'est le cas des gels, qui peuvent parfois conduire à des verres par un traitement approprié.

Les verres classiques sont caractérisés par une absence de cristallinité, et par leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température. Au cours de ce passage, on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la *transition vitreuse*. L'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette propriété est fondamentale dans les applications techniques.

On peut alors adopter la définition suivante :

« *Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse* ».

Selon Zachariasen, on définit également le verre comme un matériau inorganique non cristallin produit par fusion et qui se solidifie sans cristalliser. Ainsi, dans le modèle de Zachariasen (1932), le verre est formé par un assemblage tridimensionnel désordonné de groupements structuraux fondamentaux, semblables à ceux d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé (Figure 4) ; Le verre est une substance instable qui tend inexorablement à se cristalliser : on dit que le verre est métastable.

II.1.3. Intérêt des verres dans le confinement des déchets radioactifs

II.1.3.1. Utilisation du verre dans la gestion des déchets radioactifs

Dès la fin des années 1950, le développement des programmes de traitement des combustibles nucléaires utilisés dans les réacteurs de production d'électricité, a conduit à trouver une solution scientifique et industrielle pour confiner les solutions nitriques de PF.

Les programmes de recherche engagés, d'abord au Canada et en France, ont débouché, après un examen de divers composés solides cristallins, tels que des micas phlogopite $K(Si_3Al)(Mg_3)O_{10}(OH)_2$ et les feldspaths $(Na,K)AlSi_3O_8$, sur le choix du verre borosilicaté pour solidifier le déchet liquide.

Le premier procédé technologique de vitrification continue des solutions de PF, capable de fabriquer le verre en milieu hautement radioactif, a été développé et réalisé sur le pilote de vitrification PIVER à Marcoule en 1969. En 1978, la chaîne de vitrification en pot métallique cylindrique de l'Atelier industriel de Vitrification de Marcoule (AVM) a démarré pour confiner les déchets issus du traitement des combustibles usés. À l'issue de développements complémentaires, ce procédé a été implanté dans six chaînes de vitrification des ateliers R7 et T7 sur le site de La Hague (AVH), respectivement en 1989 et 1992, où sont traités des combustibles.

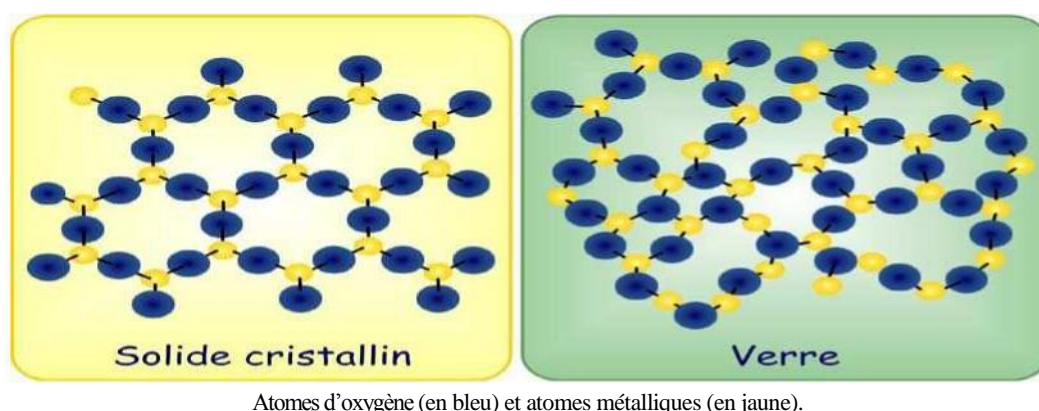


Figure 4 : Comparaison entre l'état cristallin et l'état vitreux pour un composé de type oxyde.

Le verre est capable de vitrifier la trentaine de radionucléides des solutions de PF [36]. Il résiste à de nombreux types d'agressions. Il ne s'altère pas sous l'effet de la radioactivité ou de la chaleur des déchets. Il constitue une parade sûre contre la dissémination de la radioactivité [50].

Le verre fait partie des différents matériaux de conditionnement. Il présente un certain nombre d'avantages pour le confinement des DR non séparés de haute activité. Les objectifs du conditionnement sont multiples. Il s'agit de mettre le déchet initialement liquide sous une forme solide, compacte, stable, monolithique, et confinante. Il aboutit à la production d'un colis facilitant la manutention et le transport des déchets [51].

Un verre nucléaire doit obéir à un nombre important de contraintes :

- Il doit posséder la capacité d'accueillir l'ensemble des déchets à confiner en garantissant une bonne homogénéité du verre.
- Il doit posséder une bonne stabilité thermique (faible tendance à la cristallisation). En effet, le verre peut cristalliser si les conditions thermiques sont favorables au refroidissement du colis, ou lors de l'échauffement provoqué par la décroissance radioactive de noyaux thermiques comme ^{90}Sr ou ^{137}Cs . Pour éviter ce phénomène, il est impératif d'avoir une température au cœur du colis, inférieure à la température de transition vitreuse.
- Il doit garantir un bon comportement vis-à-vis de l'altération par l'eau et une bonne tenue à l'auto-irradiation, à long terme
- Il doit satisfaire aux contraintes technologiques imposées par le procédé de vitrification :
 - La température d'élaboration est de 1100°C . Cette limitation est imposée d'une part par la volatilité élevée de l'oxyde de ruthénium et de césium. D'autre part, par la tenue du four métallique en inconel.
 - La viscosité du verre ne doit pas dépasser 200 poises à 1100°C , pour une bonne coulée.
 - La corrosion des fours en inconel limite l'utilisation d'oxydes comme P_2O_5 , ZnO ou Li_2O dans la composition du verre.

Dans certains pays (France, Allemagne, Japon, Etats-Unis, etc.), on utilise couramment les verres nucléaires comme matrices de confinement de déchets. La composition des verres nucléaires industriels fabriqués dans différents pays est donnée au tableau 2.

Ces verres se distinguent des verres naturels par leur teneur en bore (B_2O_3) de l'ordre de 10%, utilisé comme fondant ; et des teneurs en silice variant entre 45 et 60% de SiO_2 . Les éléments comme le fer, le magnésium ou le calcium ont des teneurs variant entre 3 et 7% [52]. Les teneurs en alcalins sont élevées, de l'ordre de 15 %. De par leurs faibles concentrations en ferro-magnésiens associées à de fortes teneurs en alcalins, ces verres s'apparentent aux verres acides, les obsidiennes.

Tableau 2 : Composition des verres nucléaires industriels dans différents pays [53].

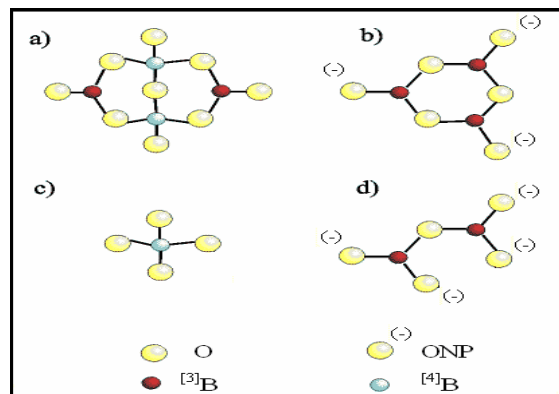
Dénomination Pays	R7T7 France	Magnox G.B	PNL76-68 Etats-Unis	JAERI Japon	GP-98 Allemagne
SiO ₂	45.5	46.3	38.3	48.45	39.4
B ₂ O ₃	14.0	16.4	9.2	21.11	10.7
Na ₂ O	9.9	8.3	12.14	13.74	24
Al ₂ O ₃	4.9	4.9	-	-	1.1
CaO	4.0	-	1.9	-	2.2
MgO	-	5.4	-	-	-
Fe ₂ O ₃	2.9	2.5	9.38	2.77	1.6
ZnO	25		4,9	-	-
Li ₂ O	2.0	4.0	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	3.3
ZrO ₂	1.0	-	1.77	1.71	-
Cr ₂ O ₃	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5
NiO	0.4	0.3	0.2	0.35	0.25
P ₂ O ₅	0.3	0.2	0.46	0.33	-
P.F*	11.3	11.1	13.86	11.14	16.5
Act**	0.9	0.2	7.39	-	0.55

II.1.3.2. Les différents verres de confinement des déchets radioactifs

a) Verre silicates et borosilicatée

Les verres silicatés et borosilicatés ont été dédiés pour le confinement des DR tels que les DHA et certaines catégories de déchets intermédiaires.

L'oxyde de bore est substitué par la silice et a plusieurs effets positifs dans les verres de DR. L'introduction de bore brise les unités Q³ et crée les unités Q², Q⁴ et aussi de petites quantités d'unités Q¹ (Figure 5). L'ajout de bore à moins de 15% en poids réduit le coefficient de dilatation thermique, améliore la durabilité chimique et la résistance à l'abrasion mécanique.



- a : borate
- b : diborate
- c : metaborate
- d : pyroborate

Figure 5 : Unités borate, diborate, metaborate, et pyroborate [54].

L'oxyde de silicium apporte une bonne durabilité chimique au verre, tandis que l'oxyde de bore abaisse la température de fusion, et facilite l'élaboration.

Les compositions chimiques étudiées sont centrées sur le système borosilicate de sodium avec des modificateurs mineurs, y compris Al_2O_3 , LiO_2 , CaO et ZnO_2 .

Une très grande base de données a été établie pour les verres borosilicate pour l'immobilisation des DR, avec leurs caractéristiques de traitement thermique, durabilité chimique, performances mécaniques, stabilité thermique et à l'irradiation [55-57].

Il existe également des études sur les verres borosilicates riches en éléments alcalins, pour leur traitement facile, et leurs faibles températures de fusion 1150 – 1200 °C [55, 58, 59]. On peut citer, les verres borosilicates riches en lanthanides dans le système au système $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MO--ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (avec M = alcalino-terreux (Sr ou Ba) et Ln = élément de terre rare), qui peuvent incorporer plus d'actinides et de lanthanides que les verres borosilicates riches en alcalins, mais leurs températures de fusion sont nettement supérieures à celles de ces derniers (1300 - 1500 °C) [58, 60-63].

b) Verre aluminosilicate

Les aluminosilicates contiennent de l'aluminium en grande proportion. L'ion aluminium Al^{3+} est classé parmi les ions intermédiaires. Il peut se comporter suivant la composition du verre soit en formateur soit en modificateur de réseau. Les atomes d'oxygènes pontants (BO : bridged oxygens) confèrent à l'aluminium la coordinence 6 (entités $[\text{AlO}_6]$) [64]. L'aluminium est alors modificateur de réseau.

Lorsque l'aluminium est introduit en même temps que d'autres éléments modificateurs de réseau, il a alors la possibilité de se coordonner à des oxygène non pontants (NBO : bridged oxygen), plus facilement polarisables, pour former des entités tétraédriques $[\text{AlO}_4]^-$. L'aluminium devient alors formateur de réseau. L'unité $[\text{AlO}_4]^-$ présente une charge globale négative. Les ions qui vont assurer l'électro-neutralité de l'édifice sont des compensateurs de charge

Les verres aluminosilicates ont été étudiés depuis plusieurs années comme matrices potentielles pour le confinement des DR. Cependant, ces verres présentent la caractéristique d'avoir des températures de fusion très élevées par rapport à ceux des verres borosilicates.

Les verres aluminosilicates de calcium et de sodium ont été développés la première fois dans les années cinquante dans le laboratoire nucléaire de Chalk River (CRNL) au Canada. En 1986, Vance et al. [65] ont développé un verre aluminosilicate riche en Uranium (≈ 20 m.%), mais la température de fusion trop élevée, 1600 °C, de ce verre pose le problème de la volatilisation des radionucléides, et la rapidité de la coulée. Cependant, ce verre montre une bonne durabilité chimique comparé aux verres borosilicatés [18, 55, 66].

c) Verre phosphate

Ce type de verre a été étudié en Russie. Dès le début des études, l'intérêt s'est porté sur les verres phosphatés pour immobiliser les DR, en partie à cause de leurs températures de fusion relativement basses, et leur solubilité élevée pour les sulfates et les oxydes métalliques.

Cependant, l'intérêt pour ces verres a baissé, et leur utilisation est devenue limitée, à cause de leur mauvaise durabilité chimique, nettement observée pour l'anhydride phosphorique P_2O_5 , et leur faible stabilité thermique.

Toutefois, les recherches continuent, principalement en Europe et dans l'ex-Union soviétique pour améliorer leurs caractérisations, surtout avec la découverte de nouvelle famille de verres de phosphates riche en fer et en plomb élaboré à des faibles températures de fusion 850 - 1050 °C. Ces verres ont révélé de bonnes propriétés de stabilité thermique et une excellente durabilité chimique [55, 61, 66, 67]. Des travaux récents ont montré que l'introduction de certains oxydes (ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) améliorent fortement leur résistance à la corrosion [68-70]. Et ils ont de bonnes propriétés thermiques et chimiques, même à des températures de fusion comprises entre 950 et 1100 °C [70-72].

Les verres étudiés dans ce mémoire de thèse font partie de la catégorie des verres de phosphate.

II.2. Généralités sur les verres de phosphate

II.2.1. Entités structurales, classification et nomenclatures des verres phosphates

Dans la classification de Zachariasen, le pentoxyde de phosphore, P_2O_5 , joue le rôle de formateur de réseau au même titre que SiO_2 , GeO_2 , ou B_2O_3 . Ses tétraèdres PO_4 constituent la base de l'ossature du réseau. La pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales s. Ils sont localisés sur la double liaison $P=O$ pour P_2O_5 et plus ou moins délocalisés sur les liaisons $P-O$ non-pontantes pour les autres compositions.

C'est pourquoi il ne peut exister que trois atomes d'oxygène BO, au maximum, dans chaque PO_4 . Sur la figure 6 est donnée une représentation schématique des tétraèdres silicatés et phosphatés dans Si_2O et P_2O_5 , respectivement.

La structure du verre de phosphate est constituée de tétraèdres PO_4^{3-} reliés entre eux et formant des chaînes plus ou moins longues. Pour compenser les charges négatives des unités PO_4^{3-} , des cations sont ajoutés et jouent le rôle de modificateurs de réseau. Par ailleurs, une troisième catégorie d'oxydes peut être ajoutée à la composition pour renforcer le réseau, ce sont les agents de réticulation. Ces derniers, par analogie avec les polymères organiques, sont des unités structurales introduites à faible teneur pouvant s'insérer dans le réseau et générer, le cas échéant, des liaisons supplémentaires entre les chaînes. Ils peuvent concourir à des changements de dimensionnalité : dans une chaîne linéaire d'un réseau 1D vers un réseau 2D, puis vers plusieurs chaînes reliées dans le plan, puis vers un réseau 3D.

Parmi les agents réticulants des verres de phosphate, les plus employés sont l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer III (Fe_2O_3) [8].

D'après Van Wazer [74], les entités structurales permettant de décrire toutes les configurations possibles du tétraèdre PO_4 sont au nombre de quatre :

- groupe point de branchement (3 atomes d'oxygènes BO et 1 NBO),
- groupe intermédiaire (2 atomes d'oxygènes BO et 2 NBO),
- groupement terminal (1 atome d'oxygène BO et 3 NBO),
- groupement isolé (4 atomes d'oxygène NBO). Chaque atome d'oxygène BO est lié à un autre groupe phosphate (figure 7).

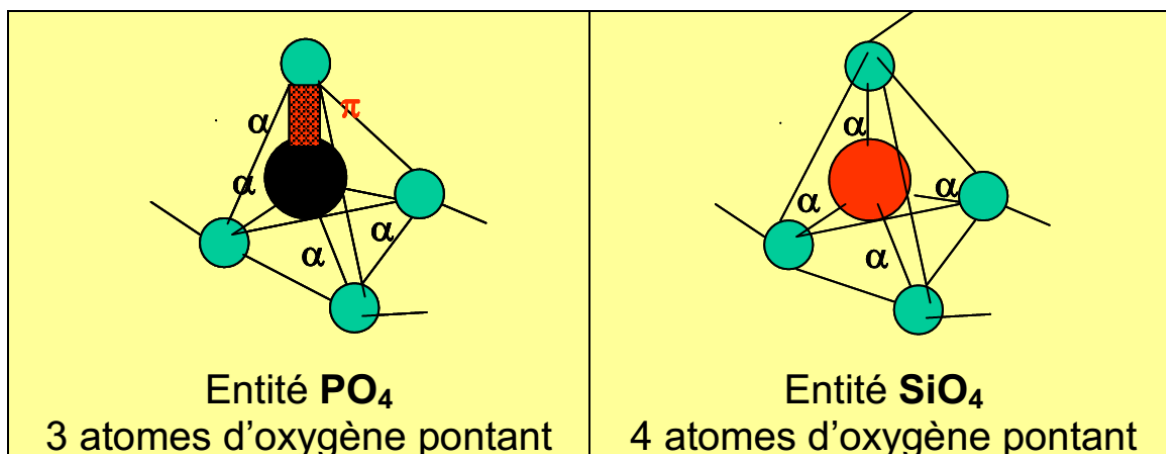


Figure 6 : Entités structurales de base dans P_2O_5 et SiO_2 [37].

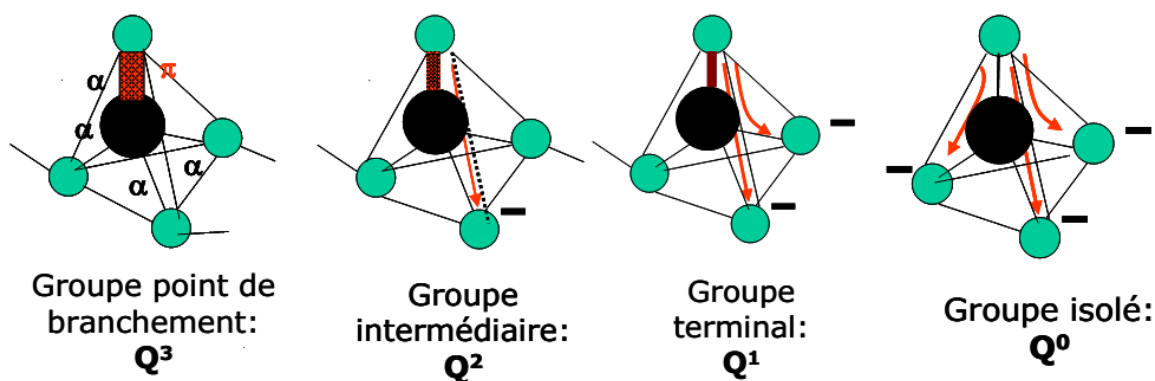


Figure 7 : Représentation schématique des groupements phosphates et leur dénomination [73].

Les flèches rouges indiquent la création de liaisons non pontantes

Dans cette figure, les atomes d'oxygène BO sont liés à des groupe PO_4 et les atomes d'oxygène NBO ont leur charge négative neutralisée par un cation.

Lippma et al. [75] ont proposé une notation de type Q_n , permettant de rendre compte du degré de polymérisation de chaque tétraèdre PO_4 . Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres, il est devenu conventionnel d'utiliser le terme Q^n , n étant le nombre d'atomes d'oxygène BO par tétraèdre PO_4 . Ainsi, le groupe point de branchement est Q^3 , le groupe intermédiaire Q^2 , le groupe terminal Q^1 et le groupe isolé Q^0 .

La notation Q_m^n (m le nombre de cations connectés aux sites Q^n) est apparue pour décrire les entités dans les aluminosilicates, est aussi utilisée pour les phosphates.

La notion « d'oxygènes-pontants : BO », correspondant à l'oxygène reliant deux tétraèdres PO_4^{3-} , est utilisée dans la nomenclature en RMN du phosphore (^{31}P) pour classer les différentes structures. Il existe une correspondance entre le rapport O/P et les Q^n :

- un rapport O/P de 3 correspond à la structure d'un métaphosphate composée entièrement d'unités Q^2 ;
- un rapport O/P de 3.5 correspond à des pyrophosphates c'est-à-dire une structure n'ayant que des unités Q^1 (dimères $P_2O_7^{4-}$) (Figure 8).

II.2.2. Les phosphates : modèles structuraux

Tout modèle structural sur les verres phosphates découle de deux principes [73]:

i) *L'introduction d'oxydes modificateurs dans P_2O_5 conduit à sa dépolymérisation et, par conséquent, à la formation d'espèces plus courtes constituées de ces différents groupements.* Pour un même groupement, l'introduction d'ions modificateurs provenant d'éléments d'électropositivité différente peut affecter la nature de la liaison P-O adjacente à l'ion introduit.

ii) *Les environnements des atomes par leurs premiers voisins doivent être similaires à ceux observés dans les cristaux, par exemple, le phosphore entouré par quatre atomes d'oxygène dans la quasi-totalité des cristaux minéraux et une grande partie des cristaux organiques.*

Dans les verres, des entités $[PO_4]$ sont toujours observées [76].

Selon Averbuch-Puchot et Durif [77] les phosphates cristallisés peuvent être classés en quatre catégories.

a) Les monophosphates

Il s'agit de composés constitués de groupements PO_4^{3-} isolés c'est-à-dire un réseau complètement dépolymérisé.

b) Les phosphates condensés

Cette famille est définie par des structures constituées d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient un ou plusieurs types de liaisons P-O-P. Au sein de cette famille, on peut distinguer trois types :

- **Les polyphosphates** sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres PO_4 . Ils ont la formule suivante : $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$

La nomenclature dépend de la valeur de n. Pour n compris entre 2 et 5, on parle d'oligophosphates.

n = 2 : $[P_2O_7]^{4-}$ définit le pyrophosphate ou **diphosphate**

n = 3 : $[P_3O_{10}]^{5-}$ définit le tripolyphosphate ou **triphosphate**

n = 4 : $[P_4O_{13}]^{6-}$ définit le tétrapolyphosphate ou **tétraphosphate**

Si n tend vers l'infini avec une formulation $[P_nO_{3n}]^{n-}$, on définit le polyphosphate à longues chaînes ou **métaphosphate** qui peut être décrit par la formulation $(PO_3)_n$.

- **Les cyclophosphates** sont des phosphates condensés correspondant à l'association cyclique d'anions phosphates partageant essentiellement des sommets avec la même formulation que précédemment : $[P_nO_{3n}]^{n-}$

- **Les ultraphosphates** sont des phosphates très riches en P_2O_5 dont les tétraèdres peuvent partager trois sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule suivante: $[P_{2m+n}O_{5m+3n}]^{n-}$.

Ces entités structurales vont se retrouver dans les verres et ont été le plus souvent caractérisées par les techniques de spectroscopie de vibration (Infra-Rouge ou Raman) et plus récemment par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P . L'objectif des études structurales dans les verres phosphatés est donc d'identifier les différents anions phosphatés et de calculer les quantités Q^n en fonction du rapport atomique O/P (Figure 9), de distinguer les liaisons pontantes et non pontantes et de déterminer l'environnement des ions modificateurs.

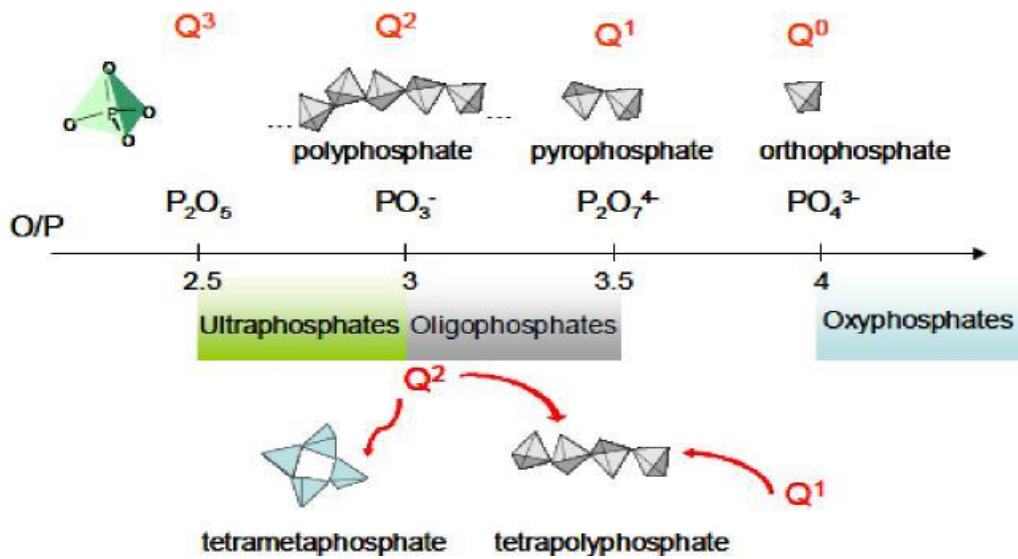


Figure 8 : Les groupements Q^n dans les polyphosphates [76].

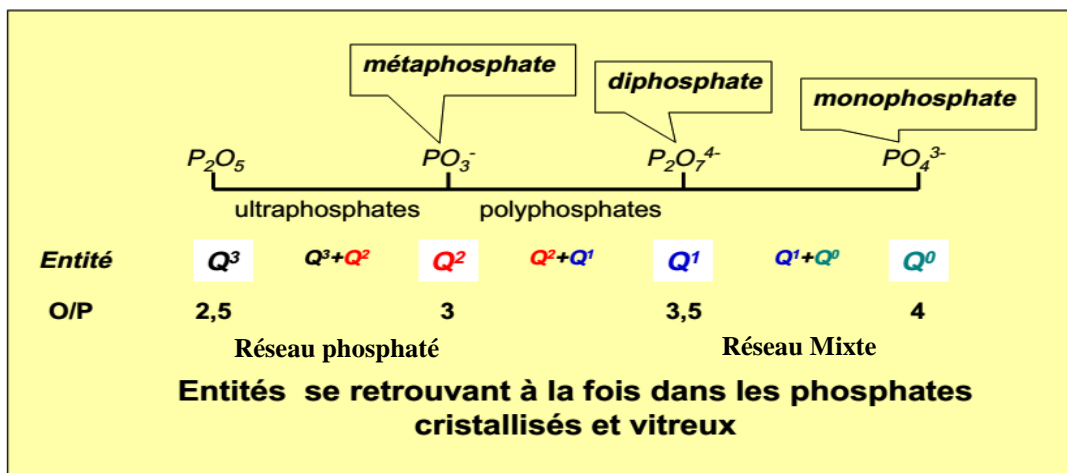
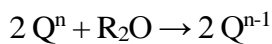


Figure 9 : Anions phosphatés des composés cristallisés et des verres.

Les modèles structuraux impliquent soit uniquement le réseau formateur «phosphate» avec la possibilité de création d'entités mixtes telles que les borophosphates, aluminophosphates, phosphotungstates etc., soit le réseau modificateur, soit enfin l'ensemble de deux sous réseaux. La variété des compositions possibles est très grande, on peut observer :

- Qu'une partie des atomes d'oxygène peut être remplacé par d'autres anions tels que le fluor, l'azote, etc.
- Que certains oxydes, tels que ZnO ou Al₂O₃, peuvent avoir un rôle soit de formateur soit de modificateur.

L'ajout d'un oxyde modificateur à P₂O₅ conduit à la création d'oxygènes NBO au détriment des oxygènes BO. La dépolymérisation du réseau phosphaté suite à l'addition d'un oxyde alcalin R₂O peut être décrite par les pseudo-réactions [74] :



Pour les verres du système x R₂O (ou RO) (1-x) P₂O₅, la concentration des tétraèdres Qⁿ peut être déterminée en fonction de la composition [78].

Pour le cas des ultraphosphates (0 ≤ x ≤ 0.5), la fraction des tétraèdres Q³ et Q² est donnée comme suit :

$$F(Q^3) = \frac{1-2X}{1-X} \quad (1)$$

$$F(Q^2) = \frac{X}{1-X} \quad (2)$$

Pour les polyphosphates (0.5 < x < 0.67), le réseau est constitué de chaînes de tétraèdres Q² terminées de part et d'autre par des tétraèdres Q¹. Leurs fractions sont données par les relations suivantes :

$$F(Q^2) = \frac{2-3X}{1-X} \quad (3)$$

$$F(Q^1) = \frac{2X-1}{1-X} \quad (4)$$

Lorsque la valeur de x est comprise entre 0.67 (pyrophosphate ou diphosphate) et 0.75 (orthophosphate ou monophosphate), les fractions des tétraèdres Q¹ et Q⁰ sont données par les relations suivantes :

$$F(Q^1) = \frac{3-4X}{1-X} \quad (5)$$

$$F(Q^0) = \frac{3X-2}{1-X} \quad (6)$$

II.2.3. Rôle structural de certains oxydes

Comme nous l'avons mentionné en début de ce chapitre, l'addition de certains oxydes améliore les propriétés des verres phosphates, en particulier la durabilité chimique. Ce paragraphe fait un tour d'horizon sur les études antérieures.

a) Fe_2O_3

Cet oxyde a été souvent ajouté aux verres dans le but d'améliorer leur durabilité chimique. La compréhension de son rôle structural s'avère de grand intérêt. Les spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de plusieurs verres montrent toujours la présence d'ions Fe^{2+} associés à Fe^{3+} dans les verres phosphates [79-81]. Les paramètres hyperfins mesurés permettent de conclure que la coordinence moyenne du fer est octaédrique. Il est intéressant de noter que les données du Mössbauer n'excluent pas totalement la coordination tétraédrique [79, 80]. De plus, une étude par spectroscopie infrarouge des verres du système $(100-x)(50\text{Li}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ a permis de mettre en évidence les deux types de coordinence [82].

Sales et al. [83] ont étudié les verres du système $(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-x\text{Fe}_2\text{O}_3$ par différentes techniques. La spectroscopie Mössbauer a pu mettre en évidence que la présence d'ions Fe^{2+} était liée au traitement thermique de fusion ($T > 900$). La présence de sites tétraédriques est exclue. L'analyse de la fonction de distribution radiale obtenue par EXAFS des verres du même système montre que le fer est situé dans un environnement octaédrique symétrique proche de celui observé dans Fe_2O_3 avec un site plus régulier dans le verre. La présence de site tétraédrique, existant dans la structure spinelle de Fe_3O_4 , est considérée comme peu probable dans ces verres [84]. Le modèle structural proposé par ces auteurs est représenté à la figure 10.

L'étude du ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ par spectroscopie EXAFS [85] montre que les Fe^{2+} occupent un seul type de site et les ions Fe^{3+} deux types de site. La fraction d'ion Fe^{3+} en site tétraédrique est maximale (0.72) dans le diphosphate et décroît fortement dans le métaphosphate de fer (0.16). La distance $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$, est comprise entre 1.82 et 1.87 Å pour le site tétraédrique et entre 1.95 et 1.98 Å pour le site octaédrique, tandis que la distance $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ est comprise entre 2.08 et 2.12 Å en site octaédrique. A partir des déplacements isomériques donnés par spectroscopie Mössbauer, on déduit la présence des coordinences 4, 6 et 8 pour l'ion ferreux, et des coordinences 4 et 6 pour l'ion ferrique.

Ces résultats différents avec ceux d'autres auteurs qui ont par la même technique mais sur le système $19\text{Fe}_2\text{O}_3-25\text{Na}_2\text{O}-13\text{K}_2\text{O}-43\text{P}_2\text{O}_5$ montré l'existence de sites octaédriques pour les deux cations [86]. Le fer augmente la connectivité du réseau (figure 11) [87].

Les verres phosphates contenant de l'oxyde de fer sont parmi les plus résistants à la corrosion de l'eau et les plus stables thermiquement.

b) Al_2O_3

Le rôle structural des cations trivalents, notamment Al^{3+} connus comme cations intermédiaires dans les verres phosphatés, a fait l'objet de nombreuses études.

Dans les verres du système $(50-2x)\text{K}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(50+x)\text{P}_2\text{O}_5$, Peng et al. [88] ont interprété la diminution du coefficient de dilatation thermique par un changement de coordinence de 4 à 6 des ions Al^{3+} à partir de $x=8$.

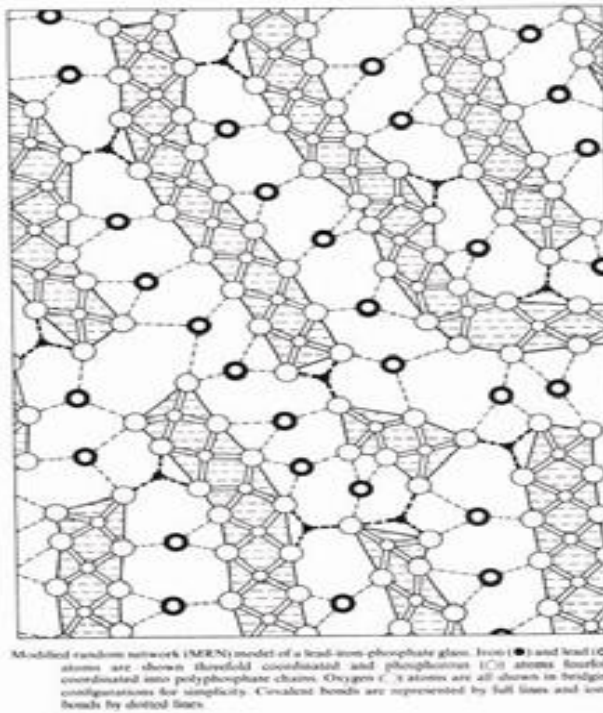


Figure 10 : Modèle structural de Greaves du verre phosphate de Pb et de Fe [84].

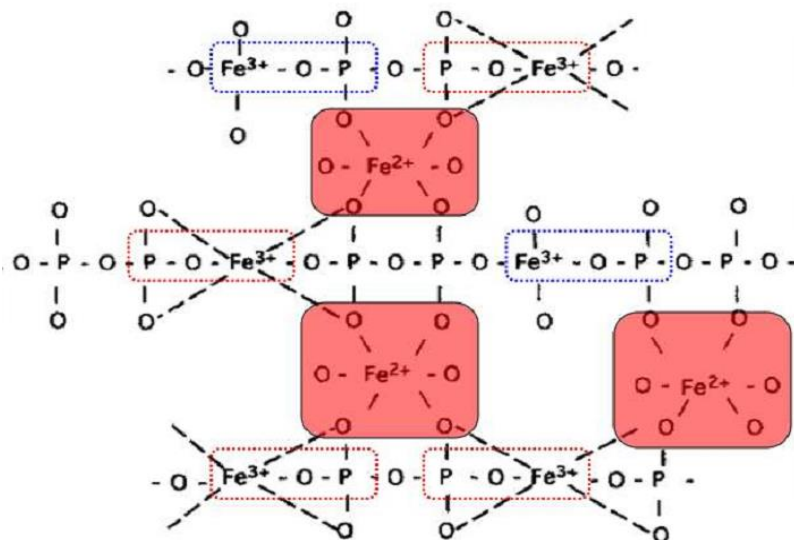


Figure 11: Schéma de la connectivité par le fer d'un réseau phosphaté.

Pour les verres aluminophosphates de sodium l'augmentation du taux de Al_2O_3 conduit à un maximum de l'indice de réfraction et de la température de transition vitreuse pour un rapport O/P voisin de 3.5 en relation avec un changement structural [89]. Une évolution similaire des températures caractéristiques du verre a été observée par Montagne et al. [90] avec l'ajout de Al_2O_3 dans des phosphates de sodium et de bismuth. Ces résultats ont été expliqués par une réticulation du réseau par les ions Al^{3+} situés successivement en site octaédrique et en site tétraédrique avec le taux croissant de Al_2O_3 . Plusieurs techniques de caractérisation structurale ont été également utilisées.

Le système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ a été étudié par spectroscopie Raman [91]. La structure des verres est constituée de groupements AlO_4 et PO_4 . La coordinence de l'aluminium a pu être précisée par RMN de ^{27}Al dans les verres du système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [92]. La présence d'ions Al^{3+} en site tétraédrique augmente avec le rapport O/P.

Par RMN- MAS de ^{27}Al , Brow et al. [93], ont pu mettre en évidence l'existence de trois sites de coordinence pour l'aluminium : 4, 5 et 6 et la proportion des sites 4 augmente aussi avec le rapport O/P. Ces résultats sont en accord avec ceux de Montagne et al. [76] utilisant la RMN-MAS et la spectroscopie infrarouge.

Des travaux, plus récents, basés sur la RMN- MAS et la RMN double quanta [94-96], s'accordent avec les résultats cités précédemment. La figure 12 récapitule les environnements des ions Al^{3+} dans $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, AlPO_4 et dans un site Q^1 du verre aluminophosphate de sodium [89].

c) CdO

Zachariasen [97] a expliqué l'aptitude à la formation de verres par la nature de la force des liaisons interatomiques au sein du réseau. On rappellera que Sun [98] a également proposé une corrélation entre l'aptitude à la vitrification et la force ionique des oxydes. En tenant compte de ces critères CdO pourrait être considéré comme intermédiaire dans le réseau vitreux. L'augmentation du gap optique des verres phosphates de sodium avec la concentration en CdO pourrait aller dans le sens de cette hypothèse [99].

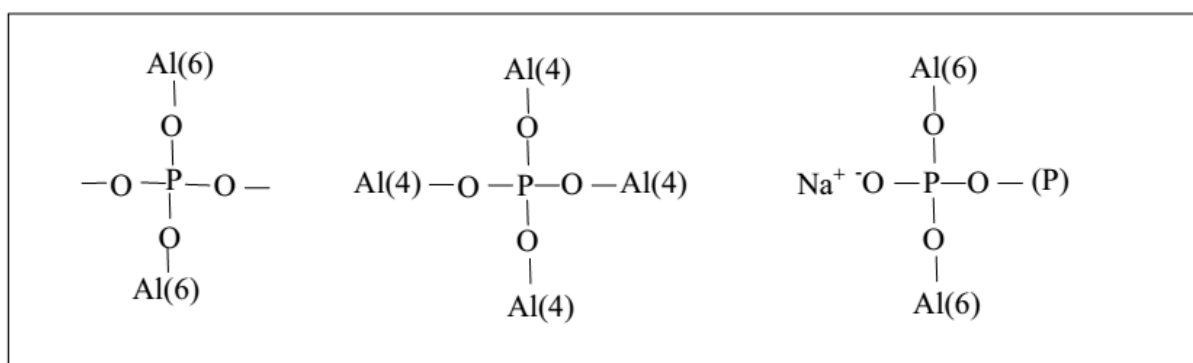


Figure 12 : Schéma des structures $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, AlPO_4 et du verre aluminophosphate de sodium [89].

d) ZnO

ZnO est considéré comme un oxyde intermédiaire. L'ion Zn^{2+} n'est que divalent, mais possède une forte électronégativité en coordinence tétraédrique (voisine de 1.6 selon l'échelle de Pauling). Dans le système $(1-x)P_2O_5-xZnO$, la vitrification de la composition diphosphate $66ZnO-34P_2O_5$ n'est possible que dans la mesure où les ions Zn^{2+} participent à l'édifice du réseau formateur, autrement dit, avec une coordinence évoluant de 6 à 4 [100]. Dans le système $NaPO_3-ZnO$, les ions Zn^{2+} , majoritairement en coordinence tétraédrique dans le verre de composition diphosphate, sont responsables d'une très forte condensation du réseau qui permet de réduire l'étape de désalcalinisation et par conséquent l'activité d'hydratation dans ces verres [101].

II.2.4. Durabilité chimique des verres de phosphate

Des études antérieures reportées par Bunker et al. [102] sur la durabilité des verres de phosphate dans le système $(50-x)M_2O-xCaO-50P_2O_5$ ont montré que leur dissolution était congruente. Cette dissolution étant catalysée par le développement de charges de surface à l'interface verre/solution. Le développement de telles charges est intimement lié à la composition du verre et en particulier à la présence d'un cation divalent comme le calcium.

Dans le cas des systèmes $M_2O-P_2O_5$ (avec M un alcalin), Videau et al. [73] proposent un autre mécanisme d'altération en deux étapes :

La première consiste en une désalcalinisation, combinée avec une hydratation de la surface) : échange entre les H^+ de la solution et les M^+ du réseau avec formation d'une couche hydratée en surface. Cela entraîne une basification du milieu.

La deuxième consiste en une hydrolyse : rupture des chaînes de tétraèdres de phosphate. Ce mécanisme peut acidifier le milieu si le rapport O/P est inférieur à 3.5 ou le basifier dans le cas contraire suivant les équations :



L'un ou l'autre des mécanismes peut être prépondérant selon la composition.

Les verres de phosphate possèdent une structure qui est considérée, en comparaison avec les verres de silice, comme moins durable : la force de liaison de Si-O est de $799.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ alors que celle de la liaison P-O est de 335 kJ.mol^{-1} . Néanmoins, la durabilité des verres de phosphate peut être améliorée notamment par un ajout d'agent réticulant. La durabilité chimique constitue une des caractéristiques importantes dans le choix du domaine d'application du verre. A titre d'exemple, un verre résorbable est recherché dans le domaine des biomatériaux, alors qu'un verre très durable est évidemment nécessaire dans le domaine du nucléaire.

Cas des verres multicomposants ou à réseaux mixtes

Les mécanismes de dissolution simplifiés ne peuvent pas être étendus aux compositions vitreuses multicomposantes. Malheureusement, très peu d'études sur l'identification des mécanismes de corrosion de ce type de verres ont été décrites dans la littérature. La plupart des données connues concernent presque essentiellement les vitesses de dissolution de compositions vitreuses, candidates pour le stockage des déchets nucléaires.

Cependant, les informations restreintes existantes permettent d'avoir une idée sur la dissolution de ces verres.

En présence par exemple, d'ions Al^{3+} et/ou Fe^{3+} , les verres phosphates sans alcalins mais contenant des ions alcalino-terreux, Pb^{2+} , Zn^{2+} , etc., sont constitués de groupements polyphosphates à très courtes chaînes réticulées entre elles par ces cations qui imposent des forces de liaisons équivalentes à celles des ponts P-O-P. Les processus d'échange ionique et d'hydratation sont thermodynamiquement improbables ($E_a \approx 10 \text{ KJ.mol}^{-1}$) et la dégradation de la surface du verre est réalisée par hydrolyse ($E_a \approx 100 \text{ KJ.mol}^{-1}$) qui demande beaucoup plus d'énergie. La corrosion de la surface du verre n'est bien entendu pas homogène mais sélective.

L'hydrolyse commence par une attaque des liaisons les plus faibles en bout des courtes chaînes, par exemples P-O-ions alcalino-terreux ou P-O- Zn^{2+} . Elle ne concerne pas les liaisons covalentes telles que P-O- Al^{3+} , P-O- Fe^{3+} ou P-O- Pb^{2+} [103, 104]. Cette corrosion s'accompagne du départ des groupements phosphates détachés, initialement connectés à ces ions, en provoquant une acidité de la solution altérante entraînant un accroissement de corrosion avec une hydrolyse partielle des liaisons les plus covalentes.

Cette acidité peut être interprétée comme une réaction acido-basique en relation avec les sites acides des groupes monophosphates principalement contrôlée par la présence d'anions $H_2PO_4^{2-}$ [103]. La surface du verre corrodée est constituée de composés insolubles de types diphosphates, hydroxydes et orthophosphates, formés par précipitation avec des entités phosphatés courtes restant liés à des ions Al^{3+} et/ou Pb^{2+} non dissouts.

II.2.5. Applications et propriétés des verres de phosphate

Les verres de phosphate sont utilisés dans divers domaines pour leurs propriétés de solubilité (ou durabilité) en milieu aqueux, optique, dilatation thermique ou bien encore de conduction électrique. Le choix de la formulation chimique joue un rôle prépondérant dans l'obtention de certaines propriétés. Les domaines dans lesquels les verres de phosphates sont les plus employés sont les suivants :

Les biomatériaux : Les verres de phosphate sont utilisés dans le domaine médical pour deux applications principales. La première vient du fait que les os humains ont une composition à base de phosphate de calcium (apatite). De ce fait, les verres ou vitrocéramiques, capables d'évoluer sous l'influence des fluides biologiques en apatite, sont utilisés comme substituant osseux [105, 106]. Par ailleurs, les verres de phosphate de calcium,

selon leur composition, ont une forte solubilité et sont donc utilisés comme matériau résorbable pour les fils de sutures [107].

L'optique: Dans ce domaine, ils sont employés pour leurs propriétés de transparence dans l'ultraviolet, leur grande fenêtre de transmission et leur faible variation d'indice de réfraction en fonction de la température [108, 109]. Les compositions chimiques sont à base de bore (B_2O_3), de niobium (Nb_2O_5) et de phosphore (P_2O_5). Il est possible d'améliorer les propriétés par dopage avec des terres rares comme l'erbium, l'ytterbium et le néodyme pour les applications en télécommunication, et les lasers à haute puissance [110, 111].

L'électronique: Les verres de phosphate ont un fort coefficient de dilatation thermique qui permet d'en faire des verres de scellement (environ $18 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, et environ $23.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour Al métal). Leur conductivité électrique en fait de bon électrolytes [88].

Le nucléaire : Les ferro-phosphates, tels que les verres des systèmes $Na_2O-Fe_2O_3-P_2O_5$ [112] ou $PbO-Fe_2O_3-P_2O_5$ [70, 113] sont employés, en recherche et développement, dans le domaine du nucléaire. Les résultats d'altération publiés en 1999 par Mesko *et al.* [114] ont notamment mis en évidence l'impact de l'agent réticulant Fe_2O_3 , sur la durabilité à $90^\circ C$ à 64 jours. Cette dernière augmente avec la teneur en Fe_2O_3 dans le verre.

II.2.5. Avantages et inconvénients des verres phosphates

Les verres de phosphates présentent deux propriétés physicochimiques remarquables : des températures caractéristiques basses, ainsi que des coefficients de dilatation thermique élevés [115, 116].

En effet, la faible réticulation du réseau due à la pentavalence du phosphore explique ce défaut de rigidité et donc ses propriétés.

Les températures caractéristiques basses des phosphates présentent un atout majeur puisqu'elles permettent d'élaborer ces verres dans des gammes de températures bien plus faibles que celles des verres de silicates et de fluorures, ce qui simplifie la mise en œuvre technologique en réalisant une économie d'énergie non négligeable.

Néanmoins, les verres de phosphates sont également caractérisés par une faible résistance chimique comparée à celle des silicates. La présence d'entités structurales contenant des oxygènes NBO est la principale cause de la nature hygroscopique de ces verres. En effet, ces atomes vont interagir avec l'humidité de l'air pour former l'acide phosphorique [117-118].

La faible durabilité chimique des verres de phosphates est d'autant plus marquée que la liaison π est uniquement localisée sur l'une des quatre liaisons P-O. En toute rigueur, il est incorrect de parler de liaison π car le phosphore respecte la règle de l'octet et par conséquent, ne peut accepter de double liaison. Il est plus juste de décrire la liaison terminale comme étant assez polaire, ce qui explique la faible longueur de liaison entre O et P. Cette composante caractéristique des sites Q^3 , explique le caractère très hygroscopique de P_2O_5 .

Les verres de phosphates sont utilisés dans les applications de confinement des DR puisqu'ils présentent des températures d'élaboration et de ramollissement basses par rapport aux verres de borosilicates et également des viscosités plus faibles. Ainsi, la perte de radionucléides

(Ru, Cs) par volatilisation est limitée [119-120]. Cependant, la résistance chimique des verres de phosphates est faible comparée à celle des silicates. Récemment, des études sur des verres de phosphates de fer ont montré qu'ils possédaient des propriétés intéressantes pour le confinement des DR avec des résistances chimiques comparables à celle des silicates [81, 112, 115, 116, 121].

Les verres de phosphates peuvent être utilisés pour le scellement de verres, céramiques, métaux et composites. En effet, ces verres possèdent de basses températures de fusion, de faibles viscosités et de grands coefficients de dilatation thermique [122].

Les verres phosphates sont également utilisés pour la réalisation de scellement et revêtement entre verre et métaux ou alliage [123]. Lors de la soudure verre/métal, ils améliorent les propriétés mécaniques de la jonction.

CHAPITRE III MÉTHODES D'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX

Les objectifs du conditionnement des DR sont multiples. Il s'agit de mettre le déchet initialement liquide (solutions de PF) sous une forme solide et compacte, évitant ainsi tout risque de fuite, et diminuant ainsi le coût du stockage.

Aussi, le choix d'une méthode d'élaboration des matériaux de confinement est l'étape initiale du processus. Et sa réussite va conditionner le stockage adéquat et sûr des déchets.

III.1. Les méthodes de synthèse des verres

Le verre est la matrice de choix pour le confinement des DR de haute activité, car il permet d'incorporer une large gamme d'éléments et possède des propriétés adaptées au stockage. Il existe deux procédés principaux d'élaboration des verres, qui sont la synthèse par fusion et la méthode sol-gel.

III.1.1. La synthèse par fusion

Le verre est dérivé d'un mélange de matériaux bruts inorganiques. Ce mélange est transformé en un liquide homogène, fondu complètement et dénué d'inclusions cristallines ou gazeuses, en le chauffant à une température située entre 900°C et 1600°C, selon la composition en oxydes de ce dernier. A titre d'exemple, les verres de phosphates peuvent être élaborés à des températures inférieures à 1000°C. Le liquide surfondu est alors transformé en une substance amorphe, solide, en augmentant progressivement sa viscosité à température ambiante, sans lui permettre pour autant de cristalliser.

La synthèse se fait donc à l'intérieur d'un four, dans un creuset en matière réfractaire et inerte (généralement en platine ou alumine).

En fait, la transformation d'un mélange hétérogène en un liquide homogène se produit en plusieurs étapes, à l'issue desquelles, le verre contient tout de même un grand nombre de bulles dues à la décomposition, entre autres, des carbonates.

Dans le but d'homogénéiser cette masse fondue, une étape dite d'affinage est nécessaire. Durant cette phase, la propriété principale est la viscosité du liquide fondu. Les bulles tendent à atteindre la surface du verre et rencontrent une résistance proportionnelle à la viscosité. Ainsi, une augmentation de température pouvant atteindre 1500°C permet la réduction de viscosité. Il persiste, cependant, un certain degré d'hétérogénéité. Ceci est principalement dû au fait que, techniquement, la fusion du verre est faite dans des creusets relativement petits, où l'agitation est impossible. Aussi, un tel processus ne peut garantir la même homogénéité obtenue lors de la fusion dans des plus grands récipients de mélange [48].

Actuellement, et vu la facilitée d'élaboration des verres par la méthode de fusion, ce processus a été élargie à l'échelle industrielle pour confiner les déchets de haute activité en France, aux États-Unis, au Royaume-Uni, en Russie, en Belgique, en Allemagne, et au Japon. On appelle ce processus « **la vitrification** ».

Les solutions radioactives concentrées sont évaporées et calcinées dans un four rotatif (500 °C). Le calcin, constitué essentiellement d'oxydes et de nitrates, est ensuite introduit

simultanément avec une fritte de verre dans un foyer métallique chauffé par induction à environ 1150 °C pour la fusion (Figure 13). Elle consiste à incorporer sans distinction les PF et les AM à du verre en fusion. La solution de PF est figée définitivement au cœur du verre, et la radioactivité des éléments activés confinée.

Dans ce cadre-là, on parle de conditionnement global des DR, puisque tout déchet de haute activité est traité et adjoint à la matrice sans distinction.

Après fusion et affinage, le verre est versé dans des récipients en acier inoxydable, de 1.33 m de haut et 0.43 m de diamètre, et contenant environ 400 kg de verre. Ces récipients sont scellés avant décontamination. Ce stockage intermédiaire est réalisé à proximité de l'installation de vitrification [58].

La vitrification peut se faire dans plusieurs types de fours, on peut citer quelques types de fours qui sont utilisés dans l'industrie nucléaire à travers le monde.

a) La fusion dans un cylindre métallique chauffé par induction

Le procédé continu de vitrification, actuellement mis en œuvre industriellement, comporte deux étapes séparées (Figure 13). Une étape de calcination des solutions à vitrifier vers 500 °C, qui est suivie d'une étape de fusion vers 1100 °C dans un cylindre (pot) métallique chauffé par induction, dans lequel l'adjuvant de vitrification (fritte de verre) et la solution calcinée (calcinât) sont mélangés avant d'être coulés dans un conteneur métallique. Le verre ainsi élaboré contient entre 7.5 et 18.5 % de solution de PF et d'AM [124,125].

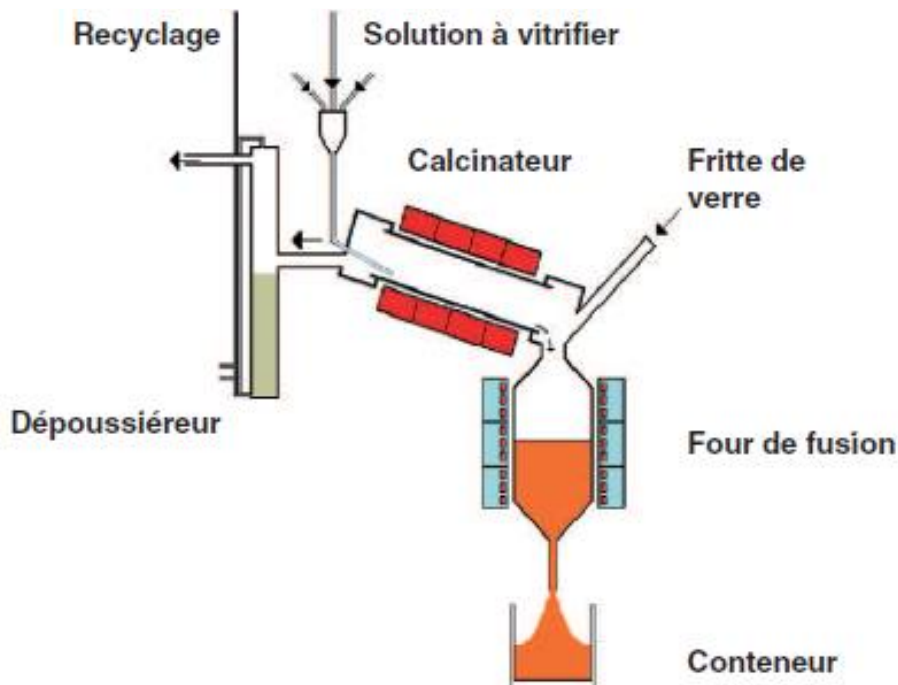


Figure 13 : Schéma du procédé continu de vitrification des déchets radioactifs [124].

Ce procédé de vitrification comporte des limitations :

- La durée de vie des cylindres métalliques de fusion est de l'ordre de 5000 heures, ce qui constitue une source de DR secondaire,
- La capacité des cylindres est de l'ordre de 25 kg/h pour le verre R7/T7, ce qui nécessite la présence de plusieurs chaînes fonctionnant en parallèle,
- Les difficultés de démantèlement pour les fours métalliques en fin de vie, qui sont des DR volumineux,
- Un choix de compositions restreint aux verres dont la température d'élaboration doit être inférieure à 1150 °C.

b) La fusion en creuset froid

Le procédé consiste à élaborer des matériaux par fusion inductive dans une structure métallique refroidie par de l'eau avec une capacité de fusion pouvant atteindre 200 kg/h [126]. Par rapport au procédé décrit précédemment, la technologie de « fusion en creuset froid » présente des avantages majeurs.

Tout d'abord, le refroidissement du four permet la formation d'une fine couche de verre figée à la surface interne du creuset, qui protège le creuset et évite sa corrosion par le verre en fusion.

Ensuite, le chauffage par induction directe autorise des températures plus élevées, grâce au métal constitutif des parois du four, qui est plus résistant. Ceci permet l'élaboration de verres plus réfractaires, et facilite la solubilité de certains éléments.

C'est ce type de four qui serait envisagé pour l'élaboration des verres pour confiner des quantités accrues de PF (T de fusion ~1200 °C) ainsi que de nouvelles matrices vitreuses pour le confinement des solutions issues du retraitement des combustibles UMo usés, et des solutions de rinçage des cuves [127].

c) La fusion dans un four à effet joule

Les mélanges d'oxydes sont placés dans des creusets en réfractaire (Pt, Al₂O₃, ZrO₂) et portés à 1480 °C sous air. Les fours sont chauffés au moyen d'une résistance. Après un temps d'affinage, un traitement thermique adapté au matériau est appliqué soit pour libérer les contraintes survenant au refroidissement, soit pour contrôler les croissances cristallines. Les quantités obtenues sont de l'ordre de 300 à 800 grammes [58, 60].

III.1.2. Synthèse par la méthode sol-gel

La technique sol-gel, également appelée : chimie douce, 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.

Ce procédé sol-gel est le plus simple et le moins onéreux. La méthode est basée sur l'utilisation d'un sol obtenu à partir de précurseurs d'alkoxydes métalliques ou organométalliques, et qui contient des particules en suspension. Il polymérise à basse température pour former un gel humide. Ce dernier est densifié par recuit thermique pour donner un produit inorganique sous forme de gel sec, de verre ou de poly-cristal [128]. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées à la figure 14.

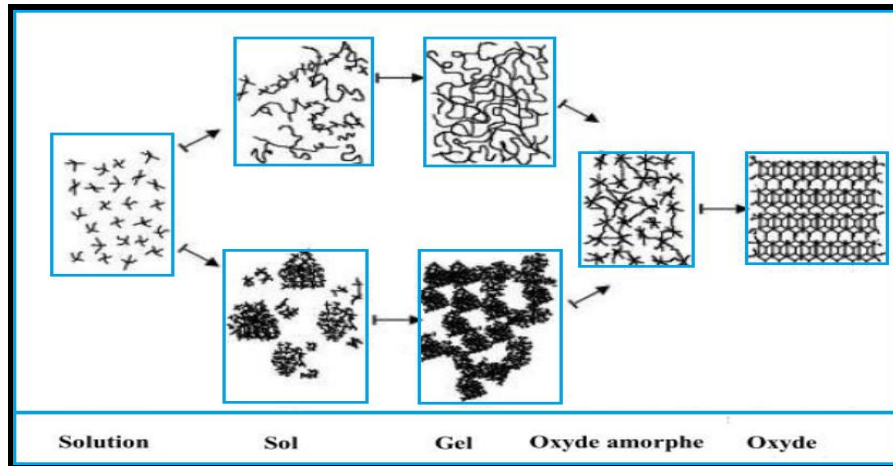


Figure 14 : Étapes du procédé de synthèse par voie sol-gel [129].

Cette méthode présente quelques avantages par rapport à la vitrification, qui sont : Moins de consommation d'énergie, une meilleure homogénéité et une plus grande pureté du produit final. Cependant, le coût important des matières premières, et les problèmes de mise en forme restreignent encore l'utilisation de cette technique.

III.2. Synthèse du matériau mixte : verre phosphate-fer

Les verres de phosphates sont l'objet d'un nombre important de publications dans les journaux scientifiques, et pourtant leur production reste confidentielle comparée à celle des silicates [130].

La raison principale est que leur domaine d'application est limité à des niches où la valeur ajoutée est élevée mais les besoins restent limités en quantité, comme : l'optique, où ils sont utilisés pour les optiques des lasers de puissance, ou les biomatériaux.

Une autre raison est que leur relativement faible durabilité chimique limite leur utilisation. Les verres phosphates candidats pour le confinement des DR sont connus pour avoir une microstructure peu résistante, aux dégâts causés par l'eau et l'auto-irradiation lorsqu'ils sont soumis aux aléas des conditions de stockage. De nombreux efforts ont été réalisés pour améliorer ce point. Si les verres à réseau phosphatiques restent peu durables, les verres dits « à **réseau mixte** » peuvent présenter une excellente durabilité chimique, l'exemple le plus connu étant les verres de phosphate de fer développés par l'équipe de Rolla (USA) pour la vitrification de déchets nucléaires [130].

Pour renforcer la structure des verres phosphate on les encastre dans du fer. Ces verres sont dits : « à réseau mixte ».

L'élaboration des verres à réseau mixte par la méthode de compactage à sec des poudres, constituées de fritte de verre et fer métal, est une méthode de synthèse par voie sèche, qui comprend quatre étapes : la préparation de la fritte de verre, le traitement des poudres (broyages et homogénéisations de la fritte de verre avec le fer), la mise en forme et la densification. Cette dernière étape est une calcination.

Une fois que la composition du verre et du DR à confiner choisie, le mélange vitrifiable est placé à l'intérieur d'un four, dans un creuset en alumine, Ce mélange est transformé en un liquide homogène fondu en le chauffant à une température située entre 900 °C et 1200 °C dans le cas des verres de phosphates. Ce liquide est alors transformé en une substance amorphe, solide, en augmentant progressivement sa viscosité à température ambiante, sans lui permettre pour autant de cristalliser.

La préparation de la fritte de verre se déroule en deux étapes la vitrification et la trempe dans l'eau. La fritte de verre fracturée lors de la trempe dans l'eau est refondue, de la même manière. Cette seconde étape de fusion a pour but d'assurer l'homogénéité du verre.

Des quantités de fer Fe sont ajoutés à la fritte de verre, Les mélanges de poudres sont broyés et homogénéisés. Le procédé de mise en forme transforme le matériau en un produit cru, de caractéristiques spécifiques, ayant une taille, forme, densité et microstructure particulière. Le contrôle de la densité et de la microstructure est nécessaire pour l'obtention d'un produit performant. La matière est généralement additionnée de liants, polymères à haut poids moléculaire. Le choix d'un liant doit satisfaire à des conditions directement liées au procédé.

La calcination consiste à densifier à température bien déterminée un cru obtenu par pressage à température ambiante d'une poudre. La poudre doit être pressée sous une charge suffisamment importante pour donner au cru une résistance mécanique suffisante pour qu'il puisse être manipulable ($P \geq 8$ tonne dans le cas des verre phosphate-fer).

La densification comprend deux étapes : le déliantage et la calcination. **Le déliantage :** est l'élimination des ajouts organiques par traitement thermique à une température légèrement supérieure à leur température d'évaporation, soit environ 500°C. **La calcination,** permet l'adhésion de l'ensemble de la structure en un solide cohérent. Dans notre cas, les températures sont comprises entre 550°C et 590°C. La figure 15 représente les pastilles de verre (15.a) et de matériau verre/fer (15.b).

Cette méthode sèche est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. La diffusion est l'étape limitante du processus.



15.a.

15.b.

Figure 15 : Verre phosphate chargé de DR (a), et verre mixte : verre-fer (b).

CHAPITRE IV PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX VERRE ET VERRE-FER

IV.1. Introduction

La synthèse des matériaux (verres et verre-fer) est suivie par leur caractérisation physico-chimique. Elle a pour objectif, d'une part, le contrôle de la réussite du procédé, et, d'autre part, la vérification de la conformité des matériaux avec les exigences techniques qui leurs sont propres.

Plusieurs méthodes de caractérisation sont envisagées pour vérifier la conformité de ces matériaux, à savoir les caractérisations physico-mécaniques, qui prennent en considération la densité, et la mesure de la dureté. La caractérisation microstructurale, par plusieurs méthodes telles que le volume molaire, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique différentielle (ATD), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR). Les matériaux conformes aux exigences requises doivent subir des tests de lixiviation dans l'eau, garantissant leur stabilité chimique, et la sûreté de leur stockage à long terme, vis-à-vis des déchets radiotoxiques qu'ils contiennent [131-134].

IV.2. Propriétés physiques et mécaniques

IV.2.1. Densité

Différentes méthodes de mesure de densités peuvent être utilisées au cours de la synthèse des matrices de confinement de DR. Parmi ces méthodes, la méthode géométrique et la méthode d'Archimède, par la balance hydrostatique.

a) La méthode d'Archimède

C'est un essai normalisé de détermination de la masse volumique des produits à l'état solide (norme : ISO 3923-2 :1981) [135].

Les échantillons sont plongés dans de l'eau distillée utilisée comme liquide d'immersion, sur une balance hydrostatique. La densité est déterminée par la relation mathématique (1). Chaque point correspond à une moyenne calculée sur trois mesures consécutives effectuées sur un même échantillon, qui a été choisi pour son absence de bulles. L'écart maximum entre ces mesures fournit l'incertitude sur la mesure. En réalité, nous mesurons non pas la densité, sans dimension, mais la masse volumique spécifique de l'échantillon exprimée en g/cm^3 .

$$\rho_A = \frac{m_v \rho_e}{m_v - m_e} \quad (1)$$

Où : m_v : est le poids de l'échantillon dans l'air (g)

m_e : le poids de l'échantillon dans l'eau (g)

ρ_e : la densité de l'eau à la température considérée (g/cm^3).

b) La méthode géométrique

Elle permet de mesurer une propriété macroscopique de l'échantillon. Elle repose sur le concept classique du rapport de la masse de l'échantillon au volume géométrique de celui-ci. Elle permet de situer le meilleur cycle de compression de la pastille verre-fer.

Les matrices de verre et verre-fer ayant une forme cylindrique leur densité est une valeur précise, qui est donnée par la relation mathématique (2).

$$\rho_g = m / V \quad (2)$$

Où : m : est la masse de l'échantillon, qui est une pastille cylindrique (g).

V : est le volume de l'échantillon (cm³).

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

IV.2.2. Volume molaire

La masse volumique du verre est dépendante de la masse de chacun des éléments. Plus les éléments composant le verre ont une masse molaire élevée et plus la masse volumique sera grande [136].

Pour s'affranchir de cette dépendance, il est préférable de considérer le volume molaire, c'est-à-dire le volume occupé par une mole de verre. Le volume molaire, V_m , est donné par la relation mathématique (3).

$$V_m = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho_A * 100} \quad (3)$$

Où M_i sont les masses molaires et x_i les compositions molaires en oxydes i , exprimées en pourcentages, et ρ_A la densité du verre.

Les volumes molaires en oxygène V_m^O ont également été calculés. Ils correspondent au volume occupé par une mole d'oxygène. Ils sont obtenus par la formule mathématique (4).

$$V_m^O = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho_A \sum_i n_i x_i} \quad (4)$$

Où n_i est le nombre d'oxygène contenu dans l'unité formulaire de base du $i^{\text{ème}}$ oxyde considéré [137].

IV.2.3. Dureté

La dureté Elle représente le pouvoir d'un corps de résister à la pénétration, d'une pointe, d'une bille ou d'un outil. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de normes précises. Ce sont :

- La dureté de Mohs
- La dureté Brinell
- La dureté Vickers
- La dureté Knoop
- La dureté Rockwell B et C

La méthode Vickers sera utilisée pour la détermination de la dureté des matrices verre et verre-fer synthétisées. Cette méthode est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 15 secondes. L'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée dont les côtés opposés font un angle de 136° . Dans ces conditions, l'indentation est assimilée à une compression uniaxiale. La dureté Vickers est obtenue à partir de la longueur des diagonales de l'empreinte de l'indentation 136° [138]. La charge appliquée est comprise entre 1 et 120 Kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0.5 mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.

IV.3. Propriétés microstructurales

IV.3.1. Identification de phases par DRX

a) Définition de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (notée DRX) permet l'identification des phases contenues dans un matériau solide, céramique ou vitrocéramique. Elle confirme la nature amorphe des verres [139, 140].

Les appareillages de diffraction X utilisés sont essentiellement composés de trois parties : la source de rayons X, le porte échantillon et le détecteur. La source est constituée par un tube à rayons X ($\text{Cu}_{K\alpha}$), tandis que l'échantillon est disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur [141].

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg, donnée par la relation mathématique (5).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (5)$$

Où :

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

d_{hkl} : est la distance inter-réticulaire des plans cristallins, d'indices de Miller h , k et l ,

θ : est l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans.

n : l'ordre de diffraction est un entier.

Le rayonnement incident est diffracté par les plans réticulaires si le matériau est cristallin et le rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire v , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse $2v$. Le tube à rayons X reste fixe pendant toute la durée de l'expérience.

Un schéma du principe de la diffraction des rayons X est présenté à la figure 16.

En balayant le domaine angulaire, on obtient un spectre entier présentant des pics d'intensité caractéristiques des différents plans réticulaires si le matériau est cristallisé. Si le matériau est amorphe en revanche on n'obtiendra aucun pic, avec souvent dans le cas des verres seulement un signal très large aux bas angles. Le temps passé à chaque angle par le détecteur (temps/pas) peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes selon l'intensité nécessaire à l'obtention d'un rapport signal/bruit correct.

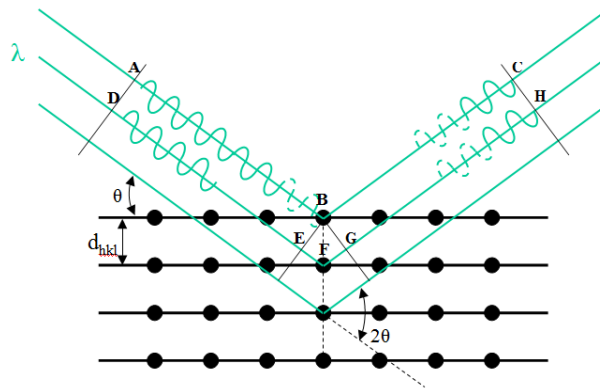


Figure 16 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

De nos jours, des centaines de constituants ont des spectres de diffraction connus, grâce à des fiches de composés standards JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), répertoriés par le Centre International des Données de Diffraction (International Centre of Diffraction Data) [142]. Ces fiches JCPDS permettent de faire les identifications de phases au sein d'un corps solide, et de calculer les paramètres cristallographiques des cristaux qu'il contient. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes, donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé [143].

b) La diffraction des rayons X dans l'étude des verres

Dans les cas d'un échantillon polycristallin, il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange à condition d'avoir déterminé auparavant la signature de chacune des phases.

Pour les échantillons amorphes, on constate une absence de pics sur le diffractogramme, compte tenu de l'absence de zones organisées présentant des plans d'atomes. Seul un fond continu caractéristique de la diffusion sera présent (figure 17).

L'analyse DRX permet de confirmer la nature amorphe des verres, et d'identifier le cas échéant les phases cristallines formées, qui peuvent apparaître au cours de l'étape de vitrification.

IV.3.2. Observation de la microstructure des grains par MEB

a) Définition de la microscopie électronique à balayage

Comme l'analyse DRX, la microscopie électronique à balayage (notée : MEB) permet d'atteindre la distribution de tailles des grains et pores d'un échantillon, et de fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique des solides [144].

Elle renseigne, également, sur la qualité de la densification après une synthèse par frittage. Le principe du microscope électronique repose sur la réflexion d'un faisceau incident d'électrons par la surface d'un échantillon. Une image (micrographie) contrastée peut-être obtenue avec des facteurs de grandissement pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de milliers [145].

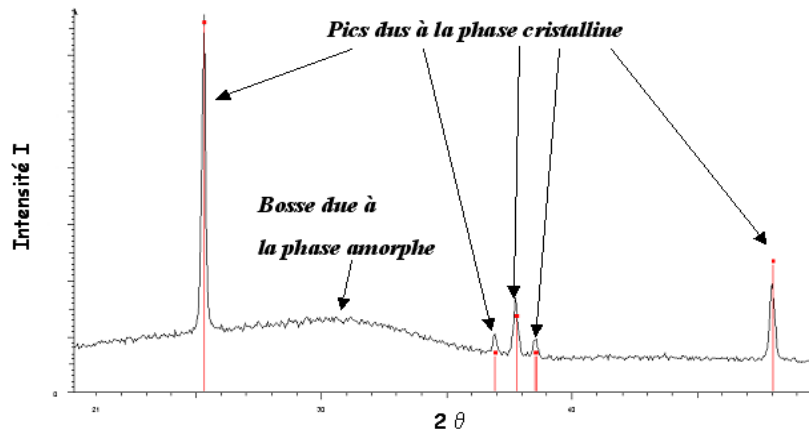


Figure 17 : Diffractogramme d'un mélange de deux composés vitreux et cristallin.

La microscopie 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. 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 schéma du principe du MEB est représenté à la figure 18.

b) La microscopie électronique à balayage dans l'étude des verres

La microscopie électronique à balayage révèle bien les caractéristiques de texture des échantillons polycristallins. Le premier emploi d'un microscope MEB est bien souvent l'imagerie.

Un tel équipement peut effectivement fournir des informations sur la morphologie chimique du verre ou de la vitrocéramique. L'obtention de ces informations s'appuie sur les principes d'interaction des électrons avec la matière. Le MEB confirme l'homogénéité des verres des différentes séries à l'échelle non plus macroscopique mais microscopique.

L'utilisation du MEB pour réaliser des clichés en mode « BSE : Back-Scattered Electrons », c'est-à-dire en utilisant uniquement les électrons rétrodiffusés le confirme.

En plus d'une information topographique, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des informations sur l'homogénéité chimique des matériaux de type verre et vitrocéramique, sur une profondeur de quelques nanomètres (6-10 nm). On parle alors de contraste de phase ou chimique.

En comparaison avec les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés sont très énergétiques (E_0 (faisceau incident) $>$ E (électrons rétrodiffusés) $>$ 50 eV) et réagissent de façon quasi élastique avec le noyau de la matière.

Si la zone visée de l'échantillon est composée d'éléments chimiques possédant un numéro atomique Z élevé (charge positive du noyau plus grand), le nombre d'électrons rétrodiffusés sera grand et ces régions paraîtront claires. Si la zone visée de l'échantillon est composée d'éléments chimiques possédant un numéro atomique Z faible, le nombre d'électrons rétrodiffusés sera petit et les régions plus sombres.

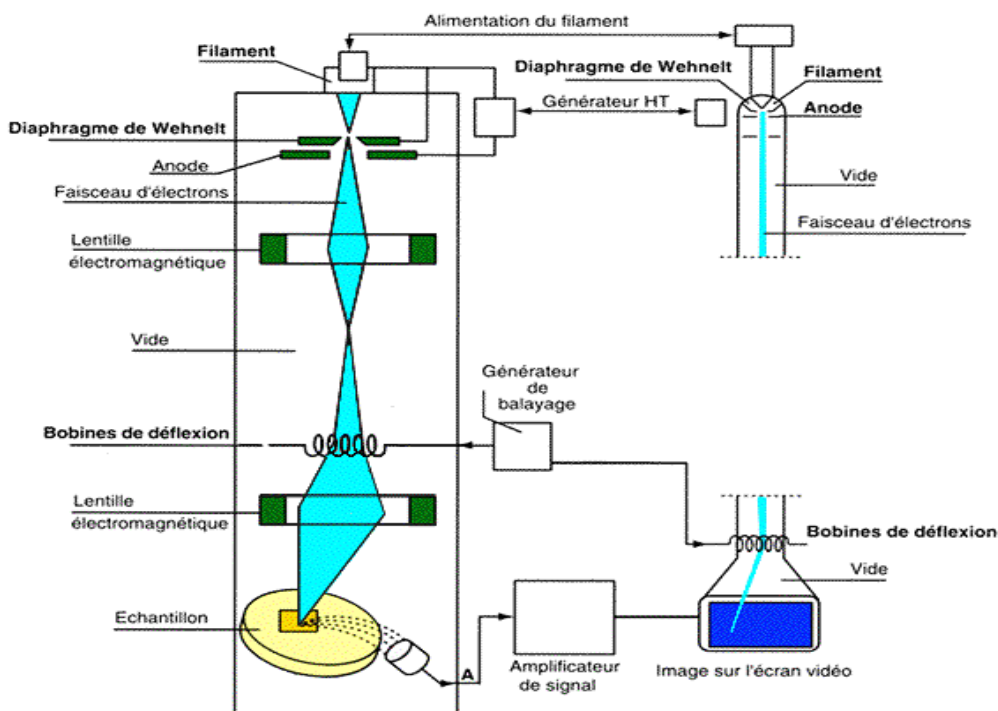


Figure 18 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage [144].

Pour les verres et les vitrocéramiques, ces deux modes d'observation s'avèrent beaucoup plus utiles après les études de lixiviation et d'irradiation des matériaux. En effet, l'analyse révèle s'il y a eu des modifications de topologie, par la formation de cristaux, gels d'altération des verres, etc. ; ainsi que de composition par le départ ou le relargage de certains atomes de la structure.

L'impact des électrons produit également un spectre d'émission X, celui-ci fait suite à l'ionisation interne des atomes et à la réorganisation électronique par transitions électroniques entre des niveaux dits de haute énergie, vers des niveaux d'énergie plus faibles et donc plus stables. Ces transitions s'accompagnent d'un rayonnement caractéristique des noyaux ionisés et plus généralement caractéristiques de la composition du volume d'échantillon soumis au bombardement.

Par cette méthode, on aboutit à la nature et à la concentration atomique des éléments présents dans le verre. La limitation de l'analyse chimique par MEB-EDX a cependant des limites lorsqu'on est en présence de compositions chimiques complexes, où certaines raies d'émissions X se chevauchent sur le spectre EDX [136].

IV.3.3. Identification des groupements fonctionnels par FTIR

a) Définition de 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 par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les modifications des

liaisons moléculaires des matériaux et l'apparition de nouveaux types de liaison après réaction peuvent ainsi être mis en évidence sur les échantillons.

La spectroscopie FTIR est une technique d'analyse, mettant en jeu les interactions rayonnement-matière et sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement ce qui va conduire à une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, les noyaux vibrent selon différents mouvements. Les vibrations sont classées en trois catégories : vibrations d'élongation (stretching), de déformation des angles (bending) ou de balancement (rocking).

Ces vibrations peuvent impliquer une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire et les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption repose sur la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [146].

b) La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier dans l'étude des verres

La technique FTIR est très importante lors de l'étude des verres car elle permet de révéler les vibrations moléculaires.

L'ajout d'alcalins ou d'alcalinoterreux dans une matrice vitreuse entraîne une forte modification de ses propriétés physicochimiques. La compréhension de ces évolutions nécessite de connaître comment s'insèrent les ions dans la structure et leur impact sur le réseau vitreux.

La spectroscopie infrarouge, qui donne accès à l'ensemble des fonctions optiques, permet d'apporter des réponses à ces questions. Le domaine de l'infrarouge lointain donne accès aux différents types de site occupés par les cations et à leur taux d'occupation.

La gamme spectrale de l'infrarouge moyen porte quant à elle l'information sur le réseau silicaté. Dans certains systèmes binaires et au-delà d'un certain seuil, les cations n'ont plus un rôle de modificateur de réseau mais deviennent formateurs en développant progressivement leur propre sous-réseau.

Ce changement de comportement est matérialisé dans l'infrarouge lointain par l'apparition d'une bande supplémentaire permettant de quantifier la proportion de cations impliqués dans le sous-réseau, et dans la réponse du réseau silicaté à cause d'un ralentissement de la dépolymérisation.

D'autre part, la spectroscopie FTIR permet de différencier les systèmes de verres en identifiant leurs unités principales. Par exemple, dans les phosphates, par les unités : Q^0 , Q^1 , Q^2 , etc.

IV.3.4. Détermination des transformations allotropiques par ATD

a) Définition de l'analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD), permet de visualiser les changements d'états physicochimiques d'un matériau en fonction de la température et du temps, qui se traduisent sur les thermogrammes, par des pics dirigés vers le bas ou vers le haut, selon que la transformation est endothermique ou exothermique (figure 19).

La fusion, phénomène endothermique, aura un pic dirigé vers le bas, et la cristallisation un pic dirigé vers le haut. Expérimentalement, les températures de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) sont déterminées par un « Tonset » soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au flanc basse température du pic.

La température de transition vitreuse, quant à elle, correspondra au point d'inflexion associé à la variation de la capacité calorifique du matériau.

Pour étudier les caractéristiques thermiques du verre, nous avons évalué tant la capacité de formation du verre (glass forming ability GFA) que la stabilité du verre (glass stability GS).

A partir des mesures des températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f), il est possible de déterminer le paramètre de Hruby (KH) [147], défini par la relation mathématique (6) qui rend compte de la stabilité d'un verre.

Selon ce critère, plus KH est élevé est plus la stabilité du verre est grande. Pour évaluer plus précisément cette stabilité, on lui associe en complément un second paramètre, noté R_c , qui correspond à la vitesse de cristallisation critique. Suite aux travaux de A. Cabral [148] et de I. Avramov [149], R_c s'avère être corrélée linéairement à KH [150]

La stabilité du verre, GS, exprime la résistance du verre à la cristallisation pendant le réchauffage [151]. GS peut être estimée à partir de T_g , T_c et T_m , par les critères de Hruby (KH), Weinberg (le KW) et Lu/Liu (KLL) [147, 152,153].

$$K_H = (T_c - T_g)/(T_m - T_c) \quad (6)$$

$$K_W = (T_c - T_g)/T_m \quad (7)$$

$$K_{LL} = T_c/(T_g + T_m) \quad (8)$$

Où :

T_c : température de cristallisation (°C),

T_g : température de transition vitreuse (°C),

T_m : température de fusion (°C).

La capacité de formation du verre, GFA, donne des informations sur la résistance à la cristallisation [151]. Le critère GFA est basé sur la stabilité d'un liquide refroidi contre la cristallisation.

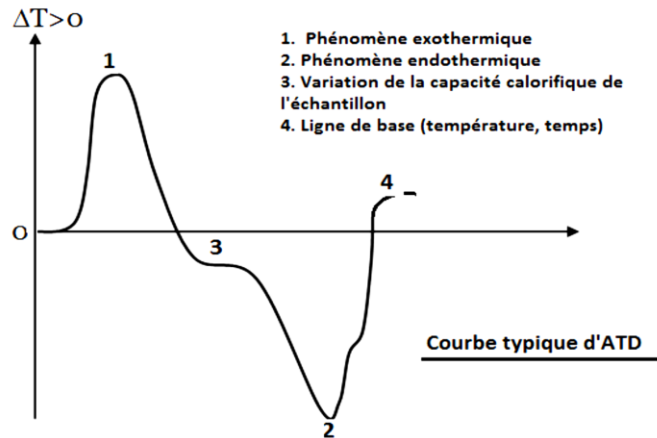


Figure 19 : Exemple de thermogramme ATD.

Les paramètres utilisés pour l'évaluation de GFA sont ΔT_{cg} , α , β , γ_m , ε et ω_2 . Les critères sont définis par les formules mathématiques 9, 10, 11, 12, 13 et 14, respectivement [154].

$$\Delta T_{cg} = T_c - T_g \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{T_c}{T_m} \quad (10)$$

$$\beta = \frac{T_g T_c}{(T_m - T_c)^2} \quad (11)$$

$$\gamma_m = \frac{2T_c - T_g}{T_m} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \left[\frac{\Delta T_{cg}}{T_c} \right] + \left[\frac{T_g}{T_m} \right] \quad (13)$$

$$\omega_2 = \left[\frac{T_g}{2T_c - T_g} \right] - \left[\frac{T_g}{T_m} \right] \quad (14)$$

b) L'analyse thermique différentielle dans l'étude des verres

D'un point de vue thermodynamique, le verre est un matériau amorphe et métastable [48, 155]. La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement, pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité, lorsque la température diminue, a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale. La figure 20 représente la variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) du verre en fonction de la température.

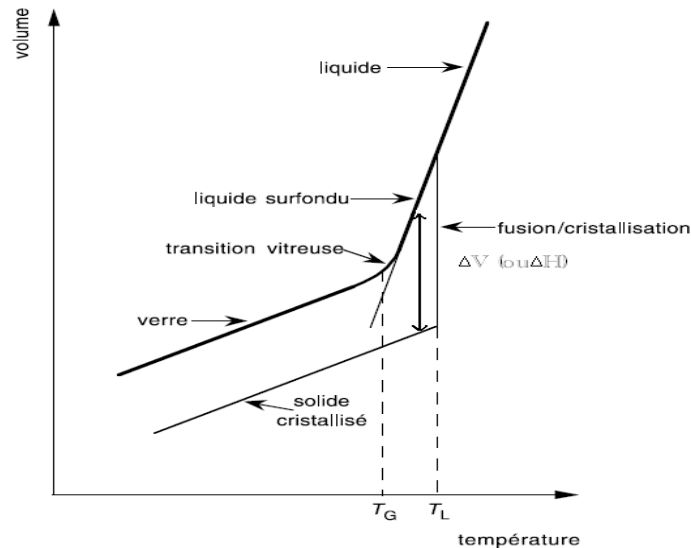


Figure 20 : Variation de l'enthalpie (H) et du volume (V) du verre en fonction de la température.

L'analyse ATD fournit des informations cruciales pour établir les diagrammes de phase des verres et des vitrocéramiques, ainsi que les paramètres cinétiques, T_c , T_g , etc.

L'écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon représente l'enthalpie associée à un changement d'état, physique ou chimique que subit l'échantillon.

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (en fonction de C_p). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base. Cette déviation, qui traduit un changement de capacité calorifique C_p (passage de C_p du solide au C_p du liquide) correspond à la « **transition vitreuse** ». Le verre devient mou et sa viscosité, quasi infinie dans l'état solide, décroît rapidement à mesure que la température augmente. La mobilité ionique est alors notable. De ce fait, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases **cristallisées plus stables**. Un réarrangement de la structure est alors possible.

La recristallisation du verre : est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. On repère habituellement la température de début de cristallisation T_x (onset) et la température du sommet du pic de cristallisation T_p . Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide, et le thermogramme présente un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé. A une température plus élevée, les phases cristallisées fondent à leur tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion.

IV.3.5. Détermination de la valence des lanthanides par spectroscopie Raman

a) Définition de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires. Elle est complémentaire de la spectrophotométrie FTIR. La

spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

L'effet Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière, découvert en 1928 par Chandrasekhar Venkata Raman [156-158]. Lorsque l'on soumet un matériau à un bombardement de photons issus d'une source de lumière monochromatique (typiquement un laser de fréquence d'excitation ν_0), seule une partie du rayonnement incident va interagir avec la matière, puis être diffusé par celle-ci (Figure 21).

Deux modes de diffusion existent alors. Lorsqu'il n'y a pas de modification de la longueur d'onde, la diffusion est dite élastique. On parle encore de diffusion Rayleigh. Quand un changement de la longueur d'onde a lieu entre le faisceau incident et le faisceau émis, la diffusion est dite inélastique. Elle traduit alors un changement de niveau d'énergie entre deux états vibrationnels. Ces transitions d'énergie sont à l'origine de l'effet Raman.

En fonction de l'énergie échangée entre le photon incident et la molécule, deux familles de raies RAMAN se distinguent (Figure 22) :

- Si le photon incident cède une partie de son énergie à la molécule, celle-ci sera portée à un niveau vibrationnel d'énergie plus élevé. On a création d'un phonon. Les photons diffusés seront alors émis à une plus grande longueur d'onde, soit une fréquence décalée de $-\nu_M$ par rapport à ν_0 , correspondant à une transition entre un état ν_{M0} et ν_{M1} . On enregistre alors une raie « Stokes ».
- Si au contraire le photon incident prélève une partie de l'énergie de la molécule, la transition sera plus grande qu'initialement, et la molécule sera portée à un niveau vibrationnel énergiquement inférieur. On a absorption d'un phonon. Les photons diffusés seront alors émis à une plus faible longueur d'onde (plus grande énergie), soit une fréquence décalée de $+\nu_M$ par rapport à ν_0 , correspondant à une transition entre un état ν_{M1} et ν_{M0} . On a alors apparition d'une raie « anti-Stokes ».

Parmi ces deux parties du spectre (Figure 23), on utilise préférentiellement la partie Stokes et par simplicité, on ne considère que le décalage Raman entre les pics Raman et la raie excitatrice (Rayleigh). La différence de positionnement entre les deux s'exprime alors en nombre d'onde (formule mathématique 15).

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (15)$$

Pour observer ces signaux, il faut cependant que la diffusion Raman ait lieu. Pour cela, il est indispensable que le champ électrique de la lumière excitatrice induise une variation de la polarisabilité de la molécule.

Soit $h(\nu_0+\nu_M)$ l'énergie du photon diffusé dans le cas de la diffusion anti-stokes et $h(\nu_0-\nu_M)$ l'énergie du photon diffusé dans le cas de la diffusion stokes avec ν_{M0} et ν_{M1} les fréquences de vibration d'une molécule correspondant à deux niveaux vibrationnels distincts et ν_M le déplacement en fréquence par rapport à la fréquence du rayonnement incident ν_0 .

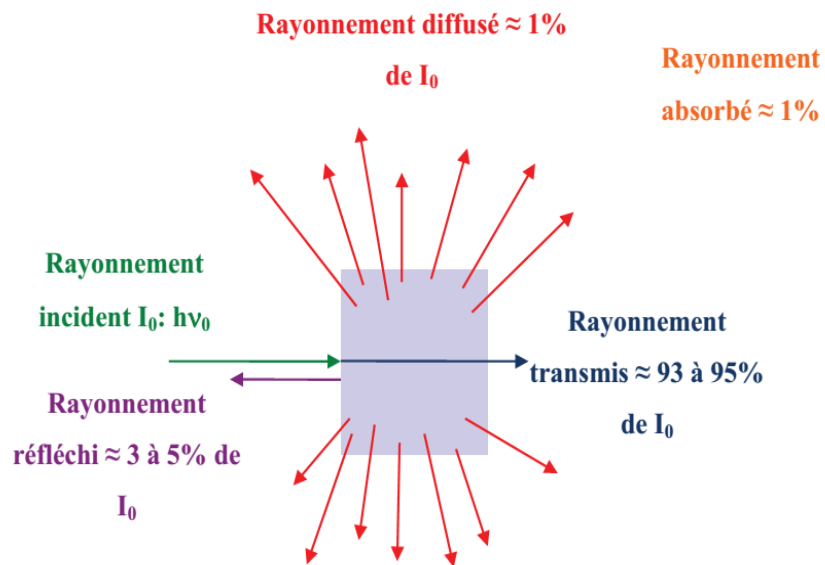


Figure 21: Interactions rayonnement-mati\u00e8re mises en jeu lors de l'analyse Raman [136].

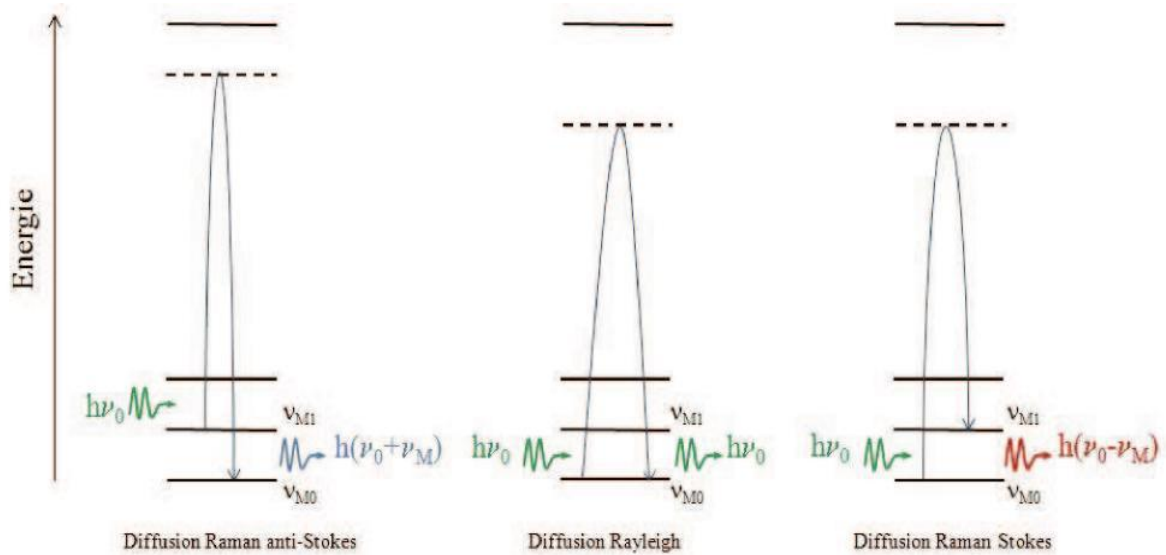


Figure 22 : Diff\u00e9rents m\u00e9canismes de diffusion Raman lors de l'excitation par un photon incident d'\u00e9nergie $h\nu_0$.

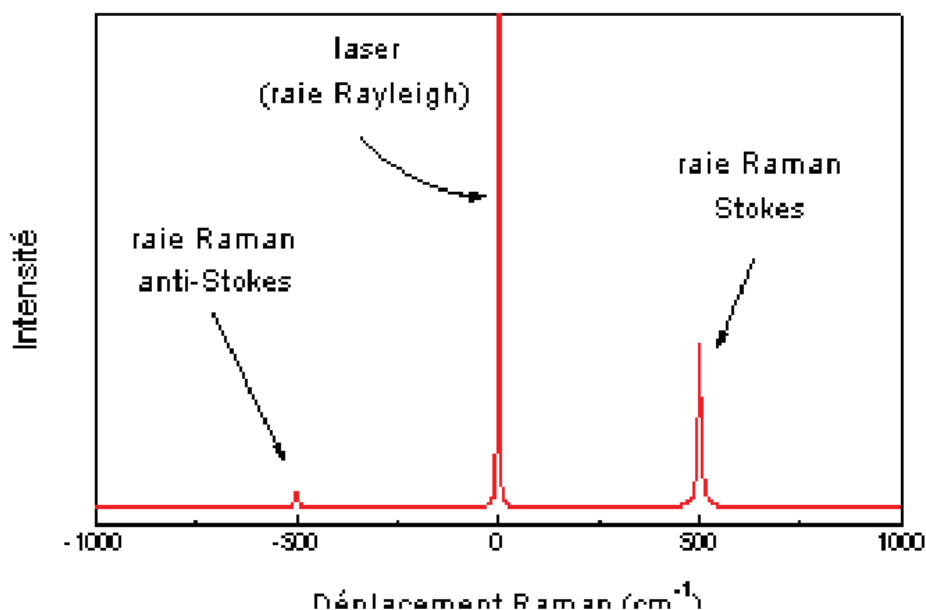


Figure 23 : Spectre Raman total comprenant les raies Stokes, anti-Stokes et Rayleigh.

b) La spectroscopie Raman dans l'étude des verres

La spectroscopie RAMAN permet d'analyser les modes de vibration d'une molécule. Si l'on prend pour exemple l'unité Q^0 d'un silicate, quatre modes de vibrations sont référencés : un mode symétrique d'étirement de fréquence ν_1 , un mode de flexion doublement dégénéré ν_2 , un mode d'étirement triplement dégénéré ν_3 et un mode de flexion triplement dégénéré ν_4 (Figure 24). Cependant, seuls les modes ν_1 et ν_4 sont actifs en Raman.

L'identification des modes dans un matériau amorphe comme le verre en est d'autant plus complexe. Généralement elle se mène essentiellement par comparaison, soit avec des cristaux de composition proche, soit avec d'autres verres connus. Suite aux études menées à ce sujet sur les aluminosilicates de calcium [159] un certain nombre de modes ont pu être identifiés et attribués sur les spectres. Leur position est résumée sur la Figure 25, spectre de l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (soit $50 \text{ SiO}_2 - 25 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 25 \text{ CaO}$), phase relativement proche des verres que nous avons étudiés.

Dans un système complexe, certains de ces modes peuvent également ne pas apparaître sur le spectre. Il se peut également que certains résonnent à la même fréquence. C'est notamment le cas pour les aluminosilicates, dans lesquels les modes ν_1 et ν_4 des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- sont souvent couplés.

D'autres part, si certaines attributions sont claires — comme l'attribution des modes asymétriques Si-O-Si de 900 à 1150 cm^{-1} et la déconvolution en Q^1_0 , Q^2_0 , Q^3_0 et Q^4_0 pour les silicates — de nombreux résultats ne sont encore que des hypothèses. C'est le cas du pic boson par exemple aux basses fréquences, à moins de 100 cm^{-1} , dont la présence est liée à la structure vitreuse à l'échelle nanométrique. C'est également le cas des modes Si-O-Al dans les aluminosilicates, rendue délicate par l'existence de modes très proches des modes Si-O-Si avec lesquels ils sont souvent couplés dans la zone 900 à 1150 cm^{-1} . Cette bande peut varier

en fonction du rapport Al/Si [160]. L'influence de l'élément de terre rare (noté REE : rare-earth element) est encore plus sujette à caution [161].

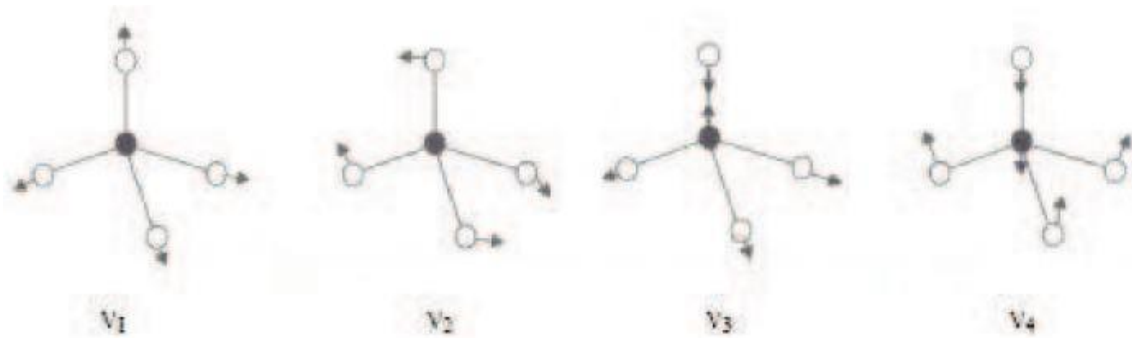


Figure 24 : Modes de vibration d'une entité Q_0 pour un tétraèdre de silicium isolé.

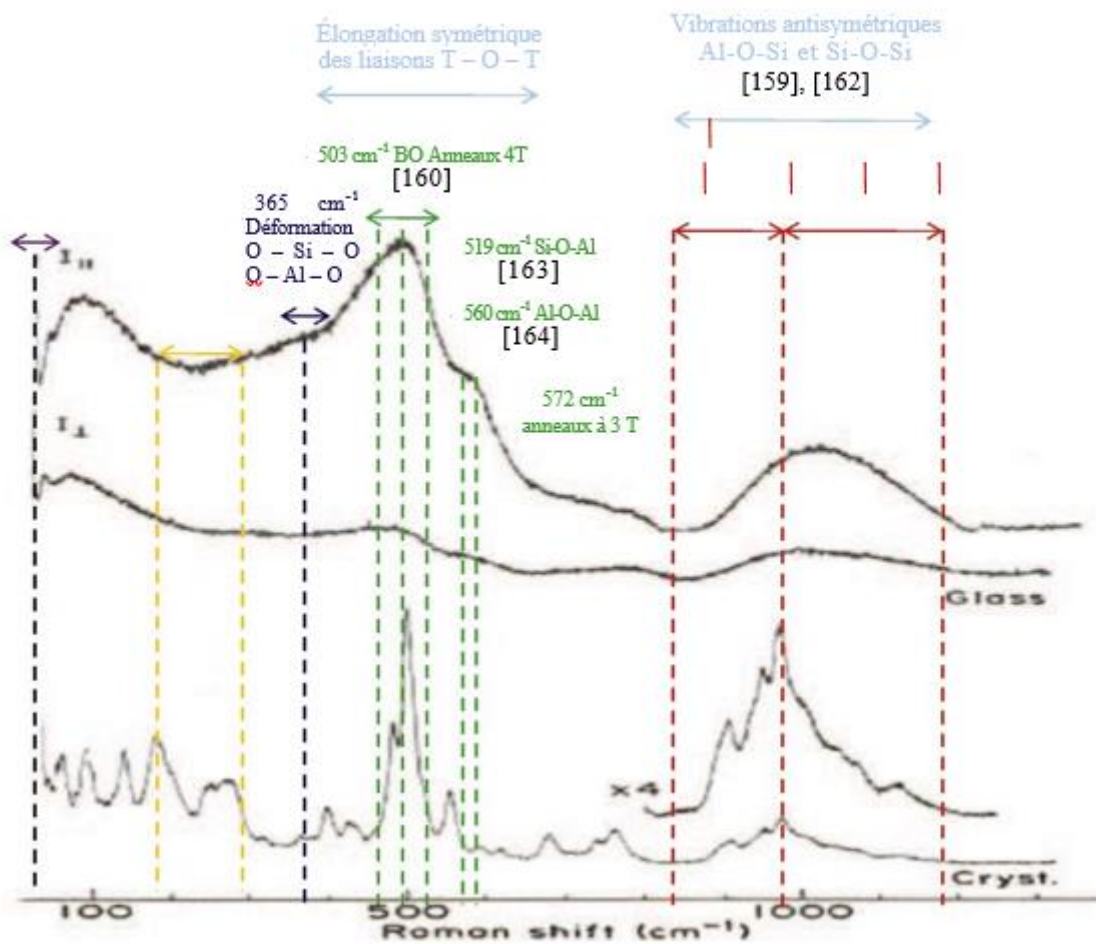


Figure 25 : Spectres Raman de l'anorthite cristalline et vitreuse [136, 159, 160-164].

La structure des verres de phosphates est constituée de tétraèdres PO_4 liés entre eux par des oxygènes BO pour former des enchaînements linéaires ou cycliques. Les cations compensent les atomes d'oxygène NBO de chaque tétraèdre PO_4 et servent à assurer la connexion des enchaînements.

Selon le nombre d'atomes d'oxygènes BO, les tétraèdres phosphorés peuvent être décrits comme indiqué sur la figure 26 [78]. Q^3 désigne une unité de structure neutre entièrement polymérisée, tandis que Q^2 est une structure à base de chaînes, à charge négative.

Q^1 signifie deux unités tétraédriques de partage de coins et Q^0 signifie des tétraèdres isolés, et leurs charges sont de -2 et -3, respectivement. La structure des verres phosphatés dépend fortement du rapport O/P de la composition du verre [165]. Le verre avec un rapport O/P de 2.5 consiste uniquement aux unités Q^3 , alors que le verre avec un rapport O/P de 3.0 a Liens Q^2 . Ces verres sont également appelés des verres d'ultraphosphate et de métaphosphate respectivement. Les verres de pyrophosphate ont un rapport O/P de 3.5, constitué de Q^1 en tant qu'unités structurales majeures. Les verres d'orthophosphate contiennent typiquement des unités Q^0 isolées avec un rapport O/P de 4.0. L'incorporation d'ions métalliques dans ces verres phosphatés entraîne la rupture des liaisons P—O—P et la formation de liaisons P—O—M (M : métal). La prévalence d'une espèce Q particulière dépend de la nature et de la concentration des cations présentes dans le verre.

IV.3.6. Identification de la position du fer dans l'unité du verre par Spectroscopie Mössbauer.

a) Définition de la spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein de phases solides. Cette technique principalement connue pour l'étude des matériaux à base de fer, peut être utilisée pour une quarantaine d'isotopes.

Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire, lié à l'émission puis à l'absorption de photons γ sans effet du recul du noyau. Cette absence de recul ne s'observe que lorsque l'atome sonde appartient à une matrice rigide : par conséquent, cette technique ne s'applique donc qu'à la matière condensée, et ne peut pas être applicable à des liquides et des gaz.

Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques. Les sources d'excitation doivent être adaptées à l'isotope du composé étudié (ex : ^{57}Co pour ^{57}Fe). Seulement une quarantaine d'isotopes sont accessibles dont les plus couramment étudiés et les plus intéressants sont le ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{119}Sb , ^{170}Dy ou ^{197}Au .

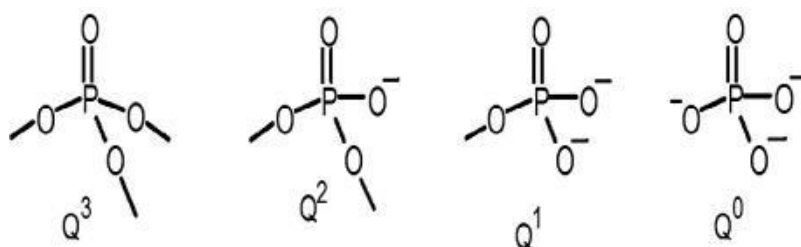


Figure 26 : Ddifférents types de tétraèdres de phosphate présents dans les verres phosphates.

L'instrumentation requiert une source radioactive émettant un rayonnement γ et une chaîne de détection (compteur de détection + amplificateur + sélecteur monocanal). La source est fixée directement sur la tige d'un vibreur (accélération constante), ce qui permet d'établir la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines par effet doppler. L'échantillon est placé entre la source et le système de détection dans le cas de la spectrométrie Mössbauer en transmission qui reste plus conventionnelle et plus facile à mettre en œuvre. Dans le cas de la spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion (géométrie de réflexion), le principe repose sur la collection des électrons rétrodiffusés, qui portent la structure hyperfine des noyaux sondes pour des profondeurs maximales de 0.2 microns (la profondeur est liée à l'énergie des électrons collectés) ; l'échantillon étant alors placé dans le compteur contenant un gaz de coupure.

b) La spectroscopie Mössbauer dans l'étude des matériaux contenant du fer

La spectrométrie Mössbauer qui peut s'appliquer à toutes sortes de matériaux solides (incluant les systèmes cristallins, amorphes, quasi cristallins, nanocristallins, voire solutions gelées, alliages métalliques, isolants, conducteurs, polymères voire céramiques) et les nanostructures (poudres nanostructurées, nanoparticules) peut répondre à de nombreuses questions d'ordre académique mais également appliqué, rencontrées dans de nombreux domaines de la physique, chimie et biologie, selon la nature des isotopes présents. Elle constitue une technique nécessaire en complément de celles de diffraction, de microscopies et des mesures magnétiques.

Le noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement conduisant à des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire (figure 27), appelées interactions hyperfines.

Les interactions hyperfines sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et sont observables par spectrométrie Mössbauer et quantifiables au travers des paramètres hyperfins suivants :

(1) le déplacement isométrique ou déplacement chimique (δ en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome sonde, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants ;

(2) la séparation quadripolaire (Δ en mm/s) : qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes ;

(3) le champ hyperfin (B_{hyp} en T) : qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur. De plus l'absorption résonnante rend compte quantitativement de la variété des sites cristallographiques occupés par l'atome sonde, voire de différentes phases cristallines présentes.

La spectroscopie Mössbauer a été largement utilisée dans la détermination du rapport Fe^{+2}/Fe^{+3} , plus particulièrement dans les systèmes simples : $SiO_2-CaO-Fe_2O_3$ [167], $SiO_2-CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ [168], verres silicatés multi-composants [169], verres boratés alcalins [170] et verres de phosphates pour le confinement des déchets radioactifs [171].

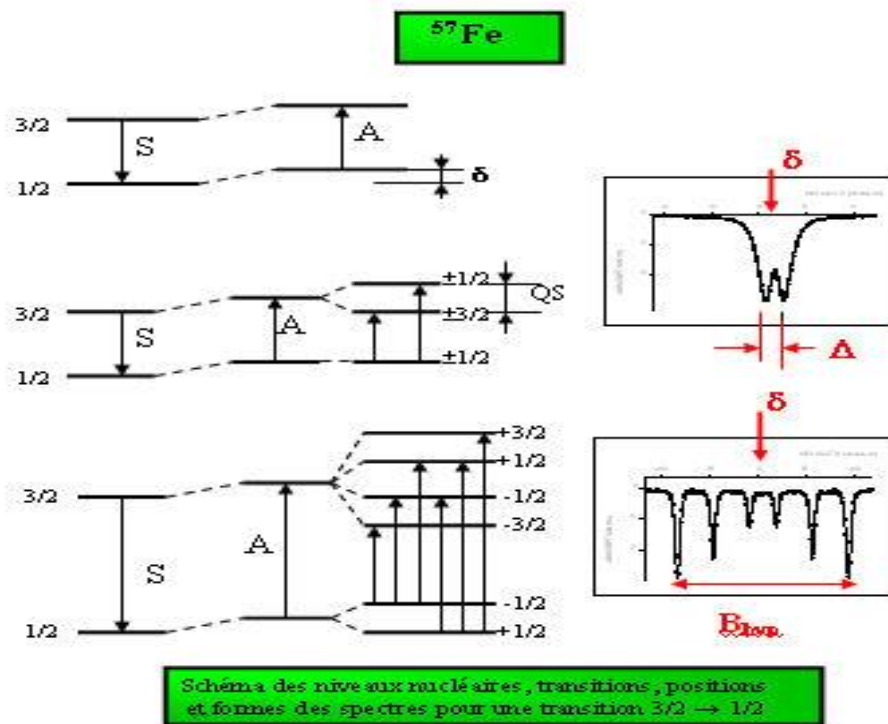


Figure 27 : Paramètres de la spectrométrie Mössbauer [166].

IV.4. Etude de la durabilité chimique des matériaux

IV.4.1. Définition de la durabilité chimique

La **lixiviation** au sens littéral concerne l'extraction d'un ou plusieurs éléments sous l'action d'un solvant. Par extension, on appelle lixiviation toute opération consistant à soumettre une matrice (solide, pâteuse, pulvérulente, etc.) à l'action d'un solvant, en général de l'eau.

On appelle lixiviât l'effluent aqueux rejeté dans le milieu naturel par une décharge. La solution obtenue après lixiviation d'un déchet ou d'un matériau au laboratoire est appelée un «éluat», où le **lixiviant** est le liquide utilisé dans un essai de lixiviation.

Le terme « lixiviation » est utilisé lorsque les composés intéressants ne représentent qu'une faible proportion et le terme dissolution dans le cas contraire [172].

Dans le domaine des DR, les tests de lixiviation simulent le comportement à long terme des matériaux de confinement, dans le cas d'un accident radiologique dû à une infiltration d'eau à l'intérieur d'un colis de déchets.

IV.4.2. Modes de lixiviations

L'objectif général des essais de lixiviation est de quantifier la mobilité des espèces chimiques présentes dans des matrices solides, soumises à l'action d'un lixiviant donné.

Plusieurs protocoles de tests de lixiviation existent pour comprendre, définir et tenter de prédire le comportement à long terme des DR. Ces méthodes peuvent être divisées en deux modes : les tests d'extraction, sans renouvellement du lixiviant (statique), et les tests dynamiques pour lesquels il y a renouvellement du lixiviant.

a) La lixiviation en mode statique

C'est le mode d'extraction le plus employé de par la diversité des renseignements qu'il fournit sur la nature intrinsèque des matériaux [173].

On quantifie les éléments relargués dans le lixiviat après la mise en contact du matériau avec la solution aqueuse, sans renouvellement de lixiviat.

Les facteurs influençant la lixiviation sont dans ce cas : le rapport volumique liquide /solide (ou parfois surface exposée de l'échantillon sur ce même rapport), le temps, le pH du milieu, la température et le potentiel redox pour le cas des conditions anaérobiques. La plupart des mesures sont effectuées après un temps initial de contact qui avoisine une semaine. Ce temps est appelé temps d'équilibre initial.

Les tests de lixiviation peuvent être séparés en quatre types d'essais, qui sont [174] :

- Essais d'extraction agitée : où les conditions sont réunies pour atteindre l'état d'équilibre le plus rapidement possible. Ils permettent de mesurer alors les propriétés chimiques d'un système déchet - lixiviant.

- Essais d'extraction non-agitée : ils ont pour objectif l'étude des mécanismes cinétiquement limitants. L'intégrité physique de la matrice est conservée et affecte la cinétique de lixiviation.

- Essais d'extraction chimique séquentielle : sont une succession de tests d'extraction agitée. Ils permettent d'étudier l'épuisement dans le temps des espèces solubilisables.

- Essais d'accumulation de concentration : Dans ces essais, des aliquotes de déchets sont successivement mis en contact avec un même lixiviat pour modéliser un volume élémentaire d'eau qui coule à travers un grand corps de déchets.

Au cours de cette étude, nous avons choisi cette méthode statique sans agitation.

b) La lixiviation en mode dynamique

Ce mode de lixiviation renseigne sur la capacité de dissolution des matériaux. Cette catégorie de tests comprend tous les essais dans lesquels les lixiviants sont renouvelés continuellement ou de manière intermittente pour maintenir un gradient de concentration pour la lixiviation. Les paramètres expérimentaux sont : le débit d'écoulement, le temps de remplissage, le pH du lixiviat, la température, et le potentiel rédox (conditions anaérobies).

Ces essais peuvent être classés en quatre catégories, qui sont [174] :

- Essais avec renouvellement périodique du lixiviat : ils sont effectués en utilisant un échantillon de déchets monolithiques, granulaires ou broyés, mis en contact avec des batch successifs de lixiviants frais.

- Essais de lixiviation avec renouvellement continu du lixiviat : Un échantillon est placé avec circulation du lixiviant autour du déchet, qui fournit le gradient de concentration pour maintenir la lixiviation.

- Essais de percolation : Dans ces essais, un récipient ouvert est rempli avec un solide poreux, le lixiviat traverse le récipient. L'effluent est périodiquement et analysé.

- Tests au Soxhlet : Dans ces tests, l'échantillon de déchets est en contact permanent avec le lixiviat, dans un extracteur soxhlet. Ce dernier permet d'extraire en continue, par un solvant, une espèce chimique contenue dans un solide.

IV.4.3. Méthodes de lixiviation : tests normalisés pour les déchets radioactifs

Dans une tentative de normaliser les méthodes de lixiviation, une série de tests de référence ont été élaborés sous les auspices de Materials Characterisation Centre (MCC) de Pacific Northwest National Laboratory en USA [175]. Ces tests de MCC sont maintenant des normes approuvées internationalement et utilisées dans le monde entier. Le tableau 3 regroupe les tests les plus importants approuvés par l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) pour les DR.

Ces essais simulés une vaste gamme de conditions, notamment statique : ambiante (MCC1) et à haute température (MCC2), une solubilité limitée (MCC3), à débit faible (MCC4) et Soxhlet (MCC5).

Le test MCC1 est probablement le plus utilisé pour dépister les radionucléides relargués dans un volume d'eau relativement faible, sur une période de temps limitée. Les échantillons avec surface connue sont immergés dans le produit de lixiviation pendant des périodes de temps définies sans agitation à des températures de 40, 70 ou 90 ° C.

Le test MCC2 est également un essai statique, mais utilise des températures élevées, en général 110, 150 ou 190 °C ; dans un système fermé.

Dans le test MCC3, les échantillons en poudre sont utilisés avec un rapport fixe : volume de lixiviat/masse d'échantillon (V/m) à des températures comprises entre 40 et 190 °C.

Dans le test MCC4 le lixiviat coule avec un seul passage à travers l'échantillon [66], et dans le test MCC5 (Soxhlet), l'échantillon est en contact permanent avec le lixiviat.

Au cours de cette étude, nous avons choisi d'utiliser les tests statiques MCC1 et MCC2.

IV.4.4. Cinétique de lixiviation des matériaux de confinement

La cinétique d'altération des verres nucléaires, qui peut être mesurée expérimentalement à partir d'éléments traceurs comme le bore ou le sodium, dépend de la composition du verre, du progrès de la réaction et des conditions de l'expérience : pH, température, taux de renouvellement de la solution, rapport surface de verre sur volume de solution (S/V), composition de la solution, et des autres matériaux solides simulant les différentes barrières de confinement [176].

a) Théorie de la cinétique de lixiviation

Les modèles de corrosion (lixiviation) des verres par l'eau reposent sur des mécanismes de dissolution.

La mise en contact entre un solide et une solution altérante conduit à une dissolution se décomposant en de multiples processus, qui peuvent être d'ordre mécanique ou chimique. Chaque processus implique la même succession d'étapes réactionnelles élémentaires, qui sont les suivantes [177, 178].

- 1- Transport des espèces réactives en solution vers la surface du solide,
- 2- Adsorption de ces espèces par la surface,
- 3- Réaction chimique à la surface entre les espèces et le solide,
- 4- Désorption des produits de réaction,
- 5- Evacuation des produits de la surface du solide vers la solution.

Tableau 3 : Tests standards de lixiviation des déchets radioactifs selon l’AIEA [175].

Tests	Conditions
ISO 6961, MCC1	Eau désionisée, mode statique, système ouvert, température 25 °C, la durée du test est supérieure à 7 jours.
MCC2	Comme MCC1 dans un système fermé à 100 °C.
MCC3 (PCT)	Product consistency test : Eau désionisée sous agitation avec de la poudre. Différentes températures. Système fermé.
MCC4 (SPFT)	Eau désionisée, système ouvert.
MCC5	Test au soxhlet
VHT	(Vapor phase hydratation) Echantillon monolithique, système fermé, à des températures élevées.

Ces étapes peuvent être classées en deux catégories : le transport des espèces (1 et 5) et les phénomènes de surface (2-4). La première catégorie correspond à **un processus de diffusion** (loi de Fick) régi par une inter-diffusion entre les protons de la solution et les ions alcalins du verre, par exemple. Généralement, la concentration des ions mobiles solubilisés issus de la surface évolue en fonction du temps t suivant une loi en $t^{1/2}$ [179]. La seconde catégorie correspond aux **processus réactionnels de surface** qui peuvent être décrit par la *théorie de l'état de transition* ou par le *modèle de Grambnow* [180].

Notons que pour la majorité des verres, l'étape cinétiquement limitante, qui détermine la vitesse résultant du processus considéré, correspond aux réactions de surface.

Au cours de la corrosion, les réactions de surface donnent naissance à *des couches superficielles* dont la formation est liée au caractère de la dissolution [178], qui est dite **congruente** lors d'un passage en solution, simultané, de tous les éléments du verre. Par contre, elle est **sélective**, s'il y a passage sélectif de certains constituants du verre dans la solution altérante suite à un mécanisme d'échange ionique. Enfin, elle est **non congruente**, si les rapports des éléments retrouvés dans la solution sont différents de ceux dans le verre.

Les modes de dissolution sont gouvernés par le pH du milieu [181]. *Dans une solution acide*, la dissolution d'un verre sodosilicate se fait successivement en deux étapes :

- i) *une désalcalinisation* par échange d'un ion alcalin du verre avec un proton H^+ de la solution,
- ii) *la dissolution de la matrice vitreuse* suite à la rupture d'une liaison, par exemple, sous l'action d'un ion hydroxyle formé au cours de la désalcalinisation.

Dans une *solution neutre ou basique*, l'hydrolyse se produit par une rupture des liaisons du réseau, sous l'action de l'ion hydroxyle OH^- .

Les principaux mécanismes impliqués dans la corrosion par l'eau d'un verre nucléaire sont attribuables, pour certains, à la nature des liaisons chimiques au sein de la structure vitreuse et pour d'autres aux propriétés des espèces dissoutes.

Parmi les principaux mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation, on peut citer [182]

- **Les échanges d'ions (interdiffusion)** : En milieux, acide et neutre, se développe une attaque électrophile par H^+ d'un oxygène NBO lié à un alcalin. Ce dernier passe alors en solution, et la conséquence majeure est qu'il laisse s'établir un pH alcalin de la solution

d'attaque. Ce processus d'interdiffusion H^+/Na^+ génère un verre désalcalinisé, ou résiduel. Le même type de processus a lieu avec les ions Ca^{++} . Ce mécanisme peut s'accompagner de l'interdiffusion de molécules d'eau [183].

- **L'hydrolyse des éléments formateurs du réseau vitreux** : Elle conduit à une dissolution congruente du verre. Ce mécanisme est activé, d'une part, par la température et, d'autre part, par les ions OH^- . Ces derniers font une attaque nucléophile entraînant la rupture des liaisons $Si-O$ avec formation d'anions silicatés solubles. L'anhydride borique B_2O_3 , présent dans les verres de PF, donne lieu à la formation d'un système à pH tamponné. Ce dernier se stabilise rapidement autour de valeurs entre 8 et 10. Ces valeurs de pH sont ainsi suffisamment basses pour limiter la solubilisation de la silice du réseau vitreux [184]

- **La condensation à l'interface réactionnelle d'une fraction de la silice hydrolysée** ainsi que d'une fraction importante des éléments faiblement solubles en solution aqueuse comme les éléments REE et les actinides. La recondensation *in situ* d'une partie des éléments hydrolysés est à l'origine de la formation d'un gel (matériau amorphe, poreux et hydraté) qui peut devenir « passivant ». En condition de stockage géologique, il est attendu que le gel joue un rôle « passivant » et piège de surcroît les radioéléments par des mécanismes de sorption et coprécipitation. La stabilité à long terme du gel a fait l'objet d'études approfondies, que ce soit pour définir son domaine de stabilité ou juger de sa pérennité [185].

- **La précipitation de phases secondaires à partir d'espèces aqueuses**. Aux températures d'intérêt pour le stockage géologique (de 25 à 90°C), la précipitation de phases secondaires conduit majoritairement au développement de phyllosilicates à l'interface gel-solution [182].

b) Problèmes spécifiques liés à la corrosion des verres phosphate [73]

L'insuffisance de durabilité chimique des phosphates est intrinsèque à l'organisation de leur édifice structural. Elle est la conséquence de la pentavalence du phosphore qui requiert la présence d'une double liaison $P=O$ forte, impliquant la présence des électrons δ , dans chaque tétraèdre PO_4 en raison de son hybridation sp^3 . Ceci a comme conséquences :

- de restreindre le nombre de connexions à trois au lieu de quatre, minimisant la condensation du réseau et favorisant ainsi la dissolution,
- d'affaiblir, par effet antagoniste, les trois autres liaisons P-O du tétraèdre qui deviennent ainsi plus vulnérables vis-à-vis du milieu aqueux.

L'effet de dépolymérisation accentue la fragilité du réseau phosphate. En effet, le passage des ultraphosphates à des polyphosphates constitués respectivement d'entités Q^3 et Q^2 à des entités Q^2 et Q^1 multiplie le nombre de liaisons non pontantes favorables à la solubilisation.

Par exemple, la corrosion par l'eau d'un verre phosphate alcalin de composition $(1-x)P_2O_5-xNa_2O$ peut se résumer schématiquement par la mise en jeu de deux mécanismes dont l'importance de chacun varie en fonction de la composition (x), donc du degré de dépolymérisation, à savoir :

- 1- l'**hydratation** est relative à une diffusion d'eau moléculaire formant une couche d'hydratation. Elle est prépondérante lorsque l'édifice vitreux est constitué majoritairement d'unités Q^2 formant des chaînes, soit autour de $x=0.5$

(métaphosphate et polyphosphate). Elle débute généralement par les extrémités de chaînes constituées par des entités Q^1 hydroxylés donnant libre accès à une pénétration des molécules d'eau entre les chaînes. Sa progression est précédée par la phase s'apparentant à une réaction d'hydrolyse (Figure 28). Notons que les chaînes hydratées se détachent intactes de la surface du verre pour migrer dans la solution.

2- l'hydrolyse,

i) Réaction peu énergétique quand il s'agit d'une phase interdiffusionnelle avec une réaction d'échange ionique $H^+ \leftrightarrow Na^+$, appelée « *désalcalinisation* » ou « *échange ionique* », entre la solution et les ions Na^+ se trouvant entre les chaînes phosphates.

ii) Réaction beaucoup plus énergétique, quand il s'agit de provoquer la rupture d'une liaison P-O-P avec fixation d'ions H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau. Elle est responsable de la dissolution des ultraphosphates (x proche de zéro), mais aussi des chaînes relarguées dans la solution en commençant par leurs extrémités.

En résumé, les verres phosphates de compositions simples sont très vulnérables. Leur résistance à la corrosion n'évolue que très faiblement avec la condensation. Certes une amélioration apparaît dans la série polyphosphate → métaphosphate → ultraphosphate attribuée à la présence des atomes de phosphore en site Q^3 ralentissant l'étape de diffusion de l'eau par effet stérique, mais la durabilité chimique de ces compositions reste toutefois insuffisante pour espérer des applications potentielles.

Une amélioration efficace passe par une augmentation de la réticulation des entités phosphates formatrices du réseau vitreux pour le rendre le plus hermétique possible aux agressions aqueuses.

c) Mécanismes de corrosion des verres phosphates : Cas des verres métaphosphates alcalins [102]

Pour ces compositions simples, la dissolution est congruente. Rappelons que la cinétique de dissolution, évaluée par les pertes de masse des verres en fonction du temps dans une solution aqueuse (lixiviat), est contrôlée par deux étapes quasiment simultanées : la désalcalinisation et l'hydratation par diffusion des molécules de H_2O entre les chaînes polyphosphates, obéissant à une loi de diffusion en $t^{1/2}$ et formant une couche hydratée à la surface du verre.

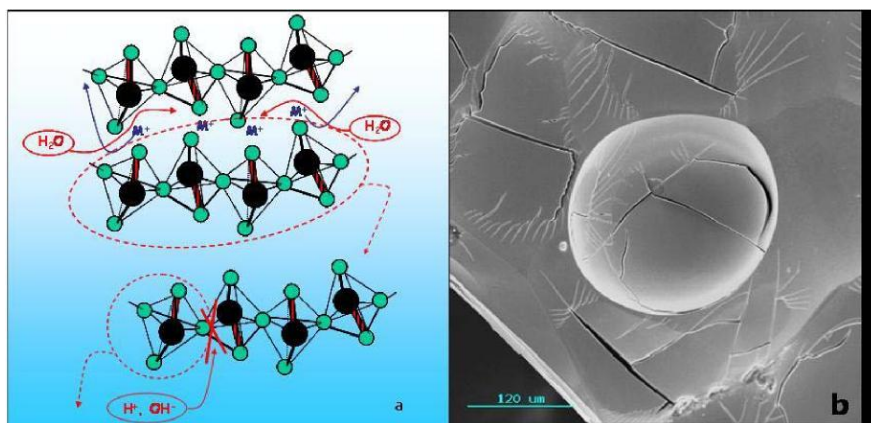


Figure 28 : Mécanisme d'altération d'un verre métaphosphate [73].

Cette désalcalinisation provoque une légère augmentation du pH. Progressivement des chaînes hydratées intactes sont relarguées en solution ce qui limite ensuite l'étape d'hydratation et qui correspond à une réaction de désorption de la surface, suivant une loi en t. Ces chaînes passées en solution sont ensuite lentement dissoutes, par hydrolyse à partir de leurs extrémités (liaisons plus fragiles qu'en milieu de chaînes), sous la forme d'entités hydrogéo-orthophosphates (figure 28). L'accumulation des chaînes relarguées en solution augmente la force ionique[†] qui a comme conséquence une diminution de la vitesse de dissolution.

- a- Be haut en bas, dissolution schématisée d'un verre métaphosphate $M_2O-P_2O_5$ par désalcalinisation et hydratation simultanées des liaisons transversales interchaînes correspondant à des mécanismes diffusionnels (haut), de relargage en solution (milieu) de la chaîne intacte délitée (mécanisme de réaction de surface, loi en t) et d'hydrolyse progressive de la chaîne relarguée à partir de ses extrémités,
- b- photographie par microscopie électronique à balayage de la surface d'un verre métaphosphate corrodé montrant la formation d'une cloque due à l'hydratation de chaînes métaphosphates en cours de délitement.

La dissolution est plus rapide dans une solution à pH acide et à température supérieure à l'ambiante. En effet, dans le cas d'une solution acide, la dissolution s'accélère au départ, tout en restant congruente. L'accroissement de la température de la solution altérante accélère la dissolution du verre et active aussi des réactions d'hydrolyse des chaînes métaphosphates, ce qui conduit à la précipitation de groupements hydrogénophosphates en surface du verre et constitue un effet assimilable à une passivation partielle.

d) Caractérisation des lixiviats : Analyse par spectroscopie d'émission optique ICP-OES.

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse multi-éléments. Le principe de la mesure repose sur une nébulisation de la solution injectée qui, après avoir formé un aérosol, est mélangée à de l'argon. Ce nuage de fines gouttelettes est ensuite dirigé au sein d'un plasma, qui est engendré par ionisation de l'argon dans la bobine d'induction d'un générateur de hautes fréquences.

L'analyse se fait par l'intermédiaire de photomultiplicateurs disposés en arc de cercle de façon à balayer une large gamme spectrale, permettant ainsi d'analyser simultanément jusqu'à 48 éléments. Ces photomultiplicateurs, associés à un réseau optique classique, vont récolter l'intensité du rayonnement émis au sein du brûleur à plasma, qui sera proportionnelle à la quantité d'éléments analysés.

Pour chaque mesure effectuée, l'intégrateur de l'appareil détermine l'incertitude sur la concentration en ions analysés. Ainsi, dans la majorité des cas, la précision est de l'ordre de 5 % mais, dès lors que l'on s'approche de la limite de détection de l'appareil (quelques centaines de ppb), l'erreur relative est alors d'au moins 10 % [186].

A partir d'une courbe d'étalonnage pour chaque élément, on peut déterminer la concentration C_i , d'un élément donné i , dans des échantillons aqueux inconnus.

IV.4.5. Calcul des paramètres de lixiviation

IV.4.5.1. La perte de masse élémentaire normalisée

En utilisant la méthode de B. Grambow et D.M. Strachan [187], les concentrations en éléments dissous dans les lixiviats, sont calculées à partir des analyses par spectrométrie UV ou d'émission atomique par plasma ICP-OES. La perte de masse normalisée d'un élément i , notée M_i , a été introduite pour décrire le passage d'un élément constitutif du matériau considéré au sein de la solution lixiviante.

La perte de masse élémentaire normalisée en fonction du temps, est calculée suivant la relation mathématique (16).

$$M_i = C_i V_0 / S_0 F_i \quad (16)$$

Où :

C_i : concentration totale de l'élément "i" lixivié (kg/m^3).

V_0 : volume total de la solution de lixiviation (m^3).

S_0 : surface initiale de l'échantillon effectivement en contact avec la solution (m^2).

F_i : fraction massique de l'élément "i" dans l'échantillon solide (%).

La perte de masse normalisée de l'élément i est exprimée en kg/m^2 .

IV.4.5.2. Le taux de lixiviation

Le taux de lixiviation de l'élément i (τ_i) exprime la vitesse d'altération du matériau, suite à la dissolution de l'élément i . Il est déduit de l'évolution en fonction du temps de la perte de masse élémentaire normalisée de l'élément i , Il est donné par la relation mathématique (17).

$$\tau_i = d(M_i) / dt \quad (17)$$

Le taux de lixiviation de l'élément i en fonction de chaque intervalle de temps est donné par la relation mathématique (18).

$$\tau_i = (1 / F_i \cdot S_0) * dm_i / dt \quad (18)$$

Avec :

m_i : masse de l'élément i lixivié à partir de l'échantillon pendant un intervalle de temps dt exprimée en kg.

F_i : fraction massique de l'élément i dans l'échantillon.

S_0 : est la surface initiale de l'échantillon, exprimée en m^2 .

Le taux de lixiviation est exprimé en ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$), mais dans la plupart des cas le temps est converti en jours pour des raisons de commodités liées à la nature des tests. Le taux de lixiviation est souvent exprimé en ($\text{kg}/\text{m}^2\text{j}$).

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU VERRE

PHOSPHATE DE FER

I.1. Synthèse des verres pur et chargé de déchets radioactifs

I.1.1. Mode opératoire

Dans cette partie du travail, on a synthétisé un verre nucléaire de confinement des DR, à base de $P_2O_5 - Fe_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O - As_2O_3$, dopé avec un mélange de déchets complexe, et typique des réacteurs de production d'électricité récents. Nous avons employé la méthode classique de fusion des verres cités au chapitre III de la partie bibliographique. La composition chimique choisie est basée sur des travaux antérieurs sur les verres nucléaires [188].

Les réactifs commerciaux utilisés pour l'élaboration du verre sont: Al_2O_3 (Fluka, 98%), As_2O_3 (Fluka, 99.5), B_2O_3 (Fluka, Purity $\geq 99\%$), CaF_2 (Merck), CaO (Merck, $\geq 97\%$), CdO (Fluka, $\geq 98\%$), CeO_2 (Aldrich, 99.999%), Cr_2O_3 (Reachim), Fe_2O_3 (Merck, $\geq 99\%$), K_2O (Merck, $\geq 99\%$), MgO (Fluka, $\geq 97\%$), MnO_2 (Merck), MoO_3 (Merck, $\geq 99.5\%$), Na_2O (99.5), Nd_2O_3 (Fluka, $\geq 99.9\%$), P_2O_5 (Merck, Purity $\geq 98\%$), Pr_6O_{11} (Merck, $\geq 99\%$), Rb_2O (Merck, 99%), SnO_2 (Merck, 99.5%), TiO_2 (Merck, $\geq 99\%$), U_3O_8 (Prolabo), Y_2O_3 (Merck, $\geq 99\%$), ZnO (Merck, 99%) et ZrO_2 (Aldrich, 99%).

Les oxydes d'éléments de terres rares (notés REE : rare earth elements) sont séchés à $1000^\circ C$ une nuit, et les autres oxydes à $400^\circ C$ une nuit. Cette étape est importante pour assurer l'homogénéité des produits de synthèse, et obtenir des matériaux aux propriétés isotropes.

BaO , La_2O_3 et NiO ont été préparés par calcination à $450^\circ C$ de $Ba(NO_3)_2$ (Fluka, pureté 99.6%), $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka, pureté 99.99%), et $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka, pureté 99.6%), respectivement.

Ag_2O a été préparé par calcination de $Ag(NO_3)$ (Sigma Aldrich, 99.9%) à $120^\circ C$ pendant 4 h [189], et SrO par calcination de $Sr(NO_3)_2$ (Biochim, $\geq 98\%$) à $580^\circ C$ pendant 3 h 30 min [189]. CoO est le produit de calcination à $250^\circ C$ de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, $\geq 99\%$) [190], et Gd_2O_3 , le produit calcination à $465^\circ C$ de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99.99%) [191]. Cs_2O a été préparé par calcination de $CsNO_3$ (Biochim, 99.5%) à $600^\circ C$ pendant 3 h 30 min [189], et Nd_2O_3 par calcination de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Labosi, 99.5%) à $520^\circ C$ pendant 2 h [192]. Tous les oxydes préparés ont été analysés par analyses DRX, afin de confirmer leurs compositions chimiques.

Tous les réactifs sont broyés finement dans un mortier électrique en agath, de marque Retsch GmbH 5657, jusqu'à une granulométrie de l'ordre de $20 \mu m$, avant la préparation du mélange réactionnel.

Le verre phosphate (noté : VP) non chargé de déchets est préparé en pesant et mélangeant les différents réactifs selon la composition chimique du tableau 4. Le rapport Fe/P est fixé à 0.67. P_2O_5 est ajouté avec les composants présents en raison de sa nature hygroscopique. Le mélange d'oxydes est homogénéisé dans une tamiseuse/homogénéiseuse de marque Automatic Sieve Shaker D403 pendant 5 h, pour assurer la bonne dispersion du mélange. Le mélange de poudres est fondu dans un creuset en alumine de haute pureté à $1100^\circ C$, pendant 2 h, avec un pas de chauffage de $10^\circ C/min$ dans un four Carbolite BLF 1800.

La fonte de verre est trempée dans l'eau. La fritte fracturée lors de la trempe est récupérée, réduite en poudre par concassage, pour faciliter le broyage. Elle est ensuite broyée, à l'aide d'un broyeur à mortier électrique en agath, de marque Retsch GmbH 5657. La poudre obtenue est refondue, de la même manière, avec le même cycle de chauffage pendant 1 h. Cette seconde étape de fusion a pour but d'assurer l'homogénéité du verre.

Le verre est coulé dans un moule en acier cylindrique. La forme des cylindres obtenus est d'environ 1 cm de diamètre et 1 cm de hauteur (figure 29).

Le VP est chargé avec un mélange de DR complexe, riche en cérium (Ce), simulateur d'actinides, représentatif des déchets de haute activité provenant du retraitement du combustible des réacteurs rapides [188], et des électrolytes usagées utilisées pour le retraitement pyrochimique au Japon [193, 194]. Ce verre chargé de déchets est noté VP+DR. Il est préparé de la même façon en mélangeant 80 % de VP avec 20 % de mélange de déchets. La composition chimique de ce mélange est donnée au Tableau 4.

Un batch de 100 g de poudre est fondu dans un creuset en alumine à 1050°C pendant 2 h, avec un pas chauffage de 10°C/min, dans le même four que précédemment. La fonte de verre est trempée dans l'eau. La fritte fracturée lors de la trempe, est broyée, avec le même broyeur en agath que celui utilisé pour le VP.

La poudre obtenue est refondue à 1050°C pendant 1 h, de la même manière. Cette seconde étape de fusion a pour but d'assurer l'homogénéité du verre. La fonte de verre est coulée dans des moules cylindriques. Les pastilles obtenues sont annihilées à 475°C pendant 1 h 30 min, pour éliminer le stress interne, et refroidies à la température ambiante, avec un pas de refroidissement de 1°C/min.

Tableau 4 : Composition chimique des verres VP et VP+DR synthétisés.

Oxyde	VP (m.%)	DR (m.%)	VP+DR (m.%)
Ag ₂ O		0.256	0.051
Al ₂ O ₃		2.562	0.512
As ₂ O ₃	2.000	0.000	1.600
B ₂ O ₃	8.000	0.000	6.400
BaO		1.367	0.273
CaF ₂		0.854	0.171
CaO		3.246	0.649
CdO		0.085	0.017
CeO ₂		49.539	9.908
CoO		0.342	0.068
Cr ₂ O ₃		0.512	0.103
Cs ₂ O		2.904	0.581
Fe ₂ O ₃	25.000	11.958	22.392
Gd ₂ O ₃		0.342	0.068
K ₂ O		0.512	0.102
La ₂ O ₃		0.683	0.137
MgO		6.833	1.367
MnO ₂		0.051	0.010
MoO ₃		5.125	1.025
Na ₂ O	8.000	0.000	6.400
Nd ₂ O ₃		3.075	0.615
NiO		0.854	0.171
P ₂ O ₅	57.000	0.000	45.600
Pr ₆ O ₁₁		0.854	0.171
Rb ₂ O		0.171	0.034
SnO ₂		0.137	0.027
SrO		0.342	0.068
TiO ₂		0.068	0.014
U ₃ O ₈		0.495	0.099
Y ₂ O ₃		3.758	0.752
ZnO		0.854	0.171
ZrO ₂		2.221	0.444
Total (m.%)	100.000	100.000	100.000

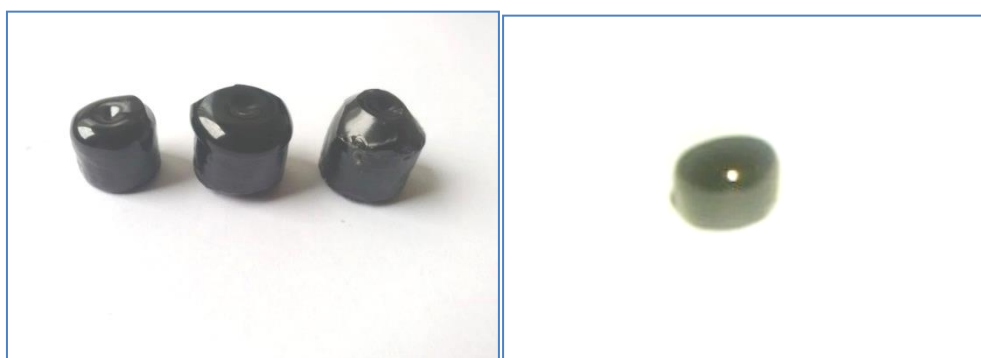


Figure 29 : Aspect général des verres de synthèse, après coulée (a) et après découpage (b).

I.2. Caractérisation des verres purs et chargés de déchets radioactifs

Après la synthèse du verre de phosphate dopé et non dopé avec les DR, nous avons effectué les caractérisations physiques et microstructurales du verre obtenu.

I.2.1. Caractérisations physiques et mécaniques

I.2.1.1. Densité et volume molaire

a. Mode opératoire

La densité du verre élaboré a été mesurée par deux méthodes : la méthode d'Archimède et géométrique.

➤ La méthode d'Archimède

La densité par immersion (ρ_A) du verre étudié a été mesurée au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE) par la méthode d'Archimède, en utilisant la balance hydrostatique de marque KERN. L'eau est utilisée comme le liquide d'immersion suivant le mode opératoire décrit au chapitre IV de la partie bibliographique. La valeur obtenue est la moyenne de trois mesures consécutives.

➤ La méthode géométrique

Nous avons utilisé la méthode géométrique décrite au mode opératoire du Chapitre IV de la partie bibliographique, pour mesurer la densité géométrique des verres (notée : ρ_g). Cette méthode permet de mesurer une propriété macroscopique, qui repose sur le concept classique du rapport de la masse de l'échantillon au volume géométrique de celui-ci. Compte tenu du fait que nos échantillons présentent une forme cylindrique, les valeurs des densités déduites sont des valeurs précises.

Le volume est obtenu après calcul des dimensions des cylindres, à l'aide d'un pied à coulisse, de précision ± 0.01 mm. La valeur obtenue est la moyenne de deux mesures.

Le volume molaire du verre (V_m) : est le volume occupé par une mole de verre, et le volume molaire oxygène (V_m^o) : est le volume occupé par une mole d'oxygène. Ils sont calculés à l'aide des relations mathématiques (2) et (3) du paragraphe chapitre IV de la partie bibliographique.

b. Résultats et discussion

Les densités d'Archimède des verres purs et chargés de DR sont données au tableau 5.

Après avoir calculé les masses molaires et les compositions molaires des oxydes constituant le verre, nous avons calculé les valeurs de V_m et V_m^o . Les résultats obtenus sont donnés au tableau 5.

La densité d'Archimède du verre chargé de déchets VF+RD est de 3.178, alors que celle du VP est de 2.888. Le volume molaire du verre dopé de déchets est de 39.122 cm³/mol, et celui du VP de 42.635 cm³/mol. Le fait de charger la matrice de déchets provoque une augmentation de la densité d'Archimède du verre et une diminution de son volume molaire.

Tableau 5 : Densités et volumes molaires des verres VP et VP+DR.

Verres	ρ_A	ρ_g	V_m (cm^3/mol)	V_m^O (cm^3/mol)
VP	2.888	2.020	42.635	11.614
VP+DR	3.178	2.750	39.122	11.790

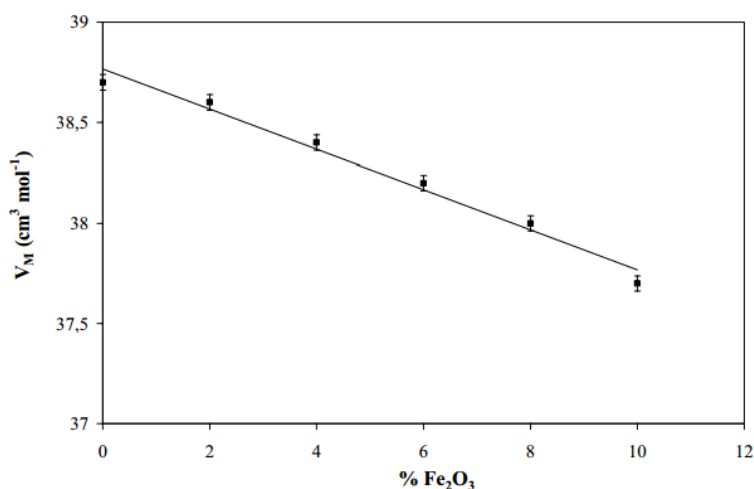
La densité géométrique du verre phosphate est de 2.020. Elle augmente avec la charge de déchets (2.750). Nos valeurs sont faibles comparées à celles de O.K. Deutschbein et al. [195] qui trouvent une densité de 2.45 à 3.78 pour un verre phosphate bivalent de formule générale : $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{R. YO}$, où Y est Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd et Ba, dopé en néodyme et synthétisé à la température de 1100°C . Ces auteurs trouvent que la densité du verre phosphate de même composition augmente avec la teneur en Nd, ce qui est le cas du verre de la présente étude lorsqu'on le charge de DR et donc de Nd.

Le volume molaire V_m du verre diminue lorsqu'on le charge de DR, ce qui signifie que le verre se densifie lorsqu'on le charge de DR. Il en est de même pour le volume molaire oxygène, montrant que le degré de polymérisation du réseau augmente et celui des oxygènes pontants diminue.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus se rapprochent des valeurs trouvées dans la littérature.

A. El-Hadrami [196] observe que la densité et le volume molaire du verre, diminuent en augmentant la teneur en oxyde de fer dans le verre (figure 30).

Cet auteur mentionne que l'évolution de V_m et V_m^O en fonction de la teneur en oxyde (Fe_2O_3) introduit dans le verre, traduit l'effet de cet oxyde au sein du réseau vitreux. Une diminution de V_m montre que les cations introduits renforcent le réseau avec contraction de l'empilement des ions oxygènes.

**Figure 30 : Évolution du volume molaire en fonction du pourcentage de Fe_2O_3 dans un verre phosphate du système $\text{ZnO-PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$.**

Dans une autre étude, E. Husson et al. [197] ont étudié des verres métaphosphates, de formule chimique $(\text{Na}_{(1,1428-z)}\text{Pb}_{0,4286}\text{Bi}_z(\text{PO}_3)_{2+2z})$. Ils constatent une diminution du volume molaire V_m de $42.2026 \text{ cm}^3/\text{mole}$ à $40.4890 \text{ cm}^3/\text{mole}$, lorsque la teneur en Bi_2O_3 augmente de 0 à 57,14% mole.

Ces auteurs attribuent cette diminution à la formation de liaisons covalentes P–O–Pb et P–O–Bi dans les réseaux des verres considérés. Les réseaux de ces verres sont donc plus compacts.

Donc pour le verre phosphate dopé de Fe_2O_3 , présentement étudié, la diminution de V_m est due probablement au désordre structural qui renforce sa structure ; les verres phosphates contenant de l'oxyde de fer étant parmi les verres les plus résistants à la corrosion de l'eau et les plus stables thermiquement [73].

I.2.1.2. Détermination de la micro-dureté

a. Mode opératoire

La micro-dureté Vickers des verres est mesurée selon la norme AFNOR A 03-154 [198], au moyen d'un microduromètre Zwick, en employant une charge de 3 kgf (HV3), sur des échantillons de verres découpés en lames, polis à l'aide d'un équipement universel de marque Wolpert.

La mesure se fait en imprimant sur l'échantillon, un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136° sous l'action d'une force connue (Figure 31). On mesure la diagonale de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur. On obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles.

La dureté Vickers HV est définie par la relation mathématique (19).

$$HV = \frac{\text{La charge appliquée}}{\text{La surface de l'empreinte}}$$

$$HV = \frac{2F \sin 68}{gd^2} = 1,8544 \frac{P}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2}$$

Où : $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

Avec : g : accélération de la pesanteur, F (N) : charge appliquée au pénétrateur, d (mm) : diagonale moyenne de l'empreinte.

Les résultats sont la moyenne de trois mesures.

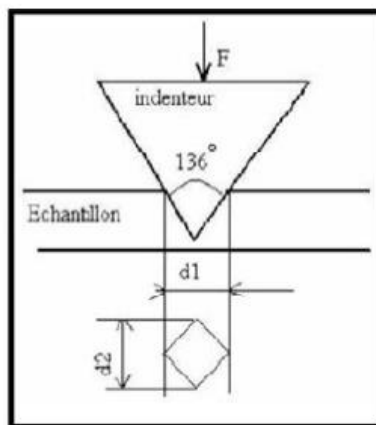


Figure 31 : Principe de la dureté Vickers.

b. Résultats et discussion

La dureté du VP est de 419 HV et celle du verre chargé VP+DR de 502 HV. Comme pour la densité, la micro-dureté croît avec la charge en déchets radioactifs, riches en fer. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature, qui rapportent une augmentation de la dureté pour un verre silicaté dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, dans l'intervalle 431-508 HV lorsque la teneur en Fe_2O_3 croît [199].

I.2.2. Propriétés microstructurales

I.2.2.1. Identification de phases par analyse DRX

a. Mode opératoire

Afin de s'assurer de la nature amorphe des verres de synthèse, et afin d'identifier, le cas échéant, les phases cristallines formées, nous avons réalisé l'analyse DRX des échantillons, à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert PRO, équipé d'un tube à rayons X et d'une anticathode en cuivre ($\lambda\text{K}\alpha_1 = 0.15406 \text{ nm}$). Les conditions d'analyses sont : $V=45 \text{ kV}$, courant $I=40 \text{ mA}$, Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants : un balayage de 2θ allant de 10 à 90 °C, un pas de 0.02°.

L'analyse est réalisée à la température ambiante sur des échantillons broyés et tamisés, de manière à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 80 μm , afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux. Le broyage est 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 High Score Plus version 4.1 [200].

b. Résultats et discussion

L'analyse DRX des échantillons a donné les diffractogrammes de la figure 32. L'identification des phases des verres analysés a montré que les verres VP et VP+DR sont amorphes. Ils ne contiennent pas de résidus cristallins. Ils ne correspondent à aucun constituant de la base de données JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Data) [200]. On observe cependant, des traces des phases de $\text{Rb}_3(\text{BP}_2)$ (fiche JCPDS N°01-085-0183) et $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{As}_3$ (fiche JCPDS N°01-084-2302) dans le verre chargé de déchets, VP+RD. Mais, ce résultat reste à confirmer par d'autres analyses. Les fiches JCPDS sont données en Annexe.

I.2.2.2. Observation de la microstructure des grains par MEB

a. Mode opératoire

L'observation de la microstructure du verre étudié est réalisée par microscopie MEB. Le microscope utilisé est un équipement Philips XL30. Le verre est micrographié en mode environnementale BSE (Back scattered electron), sur une section transversale de ce dernier, pour éviter de visionner les effets de surface.

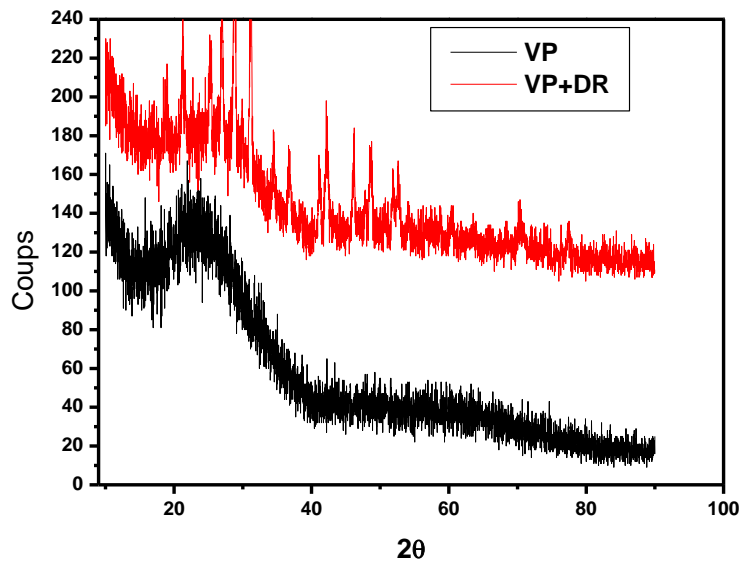


Figure 32 : Diffractogrammes des verres VP et VP+RD synthétisés.

b. Résultats et discussion

La micrographie du verre VP synthétisé est donnée à la figure 33.a. L'image MEB obtenue confirme l'homogénéité de l'échantillon à l'échelle microscopique. Comme pour l'analyse DRX, elle confirme la structure amorphe homogène de ce matériau, qui est donc monophasique.

La micrographie prise sur une lame mince de VP+DR (figure 33.b) montre de petites cristallites à la surface du verre VP+DR. Les cristallites carrées pourraient correspondre à la phase $Rb_3(BP_2)$, et les longues à la phase $Na_2Al_2As_3$. Mais, ceci devrait être confirmé par l'analyse à la sonde EDX (Energy Dispersive X Analysis).

Les métaux de transition et les lanthanides sont généralement très solubles dans les verres silicatés, ce qui leur permet d'accueillir une forte charge en éléments radioactifs, contenus dans les déchets de haute activité [201, 202].

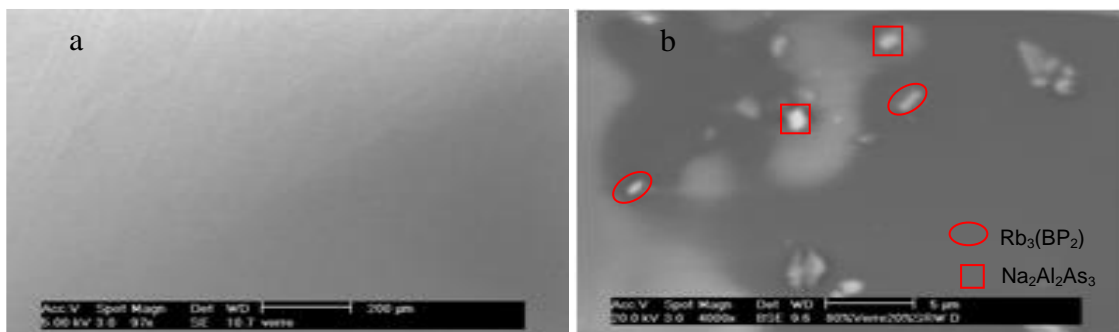


Figure 33 : Micrographies MEB de la surface des verres VP (a) et VP+RD (b).

I.2.2.3. Identification des groupements fonctionnels des verres par FTIR

a. Mode opératoire

L'analyse par spectroscopie FTIR est réalisée à l'aide d'un équipement NICOLET 380. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} . Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Les mesures d'absorption des spectres IR sont effectuées en utilisant la technique des pastilles de KBr à température ambiante. Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC [203].

b. Résultats et discussion

Les spectres FTIR des verres, pur et dopé avec les DR, dans la gamme de fréquence entre 400 et 4000 cm^{-1} sont donnés à la figure 34. Ces spectres contenant un certain nombre de bandes fortement convoluées sont caractéristiques des spectres FTIR de tous les verres de phosphate. Des bandes fortes proches de $1240\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ sont affectées aux modes d'étirement asymétrique des deux atomes d'oxygène NBO liés aux atomes de phosphore, de forme (PO_2) ou unités Q^2 , dans les tétraèdres phosphates [204, 205]. Leurs amplitudes diminuent avec l'augmentation de la teneur en oxydes mixtes.

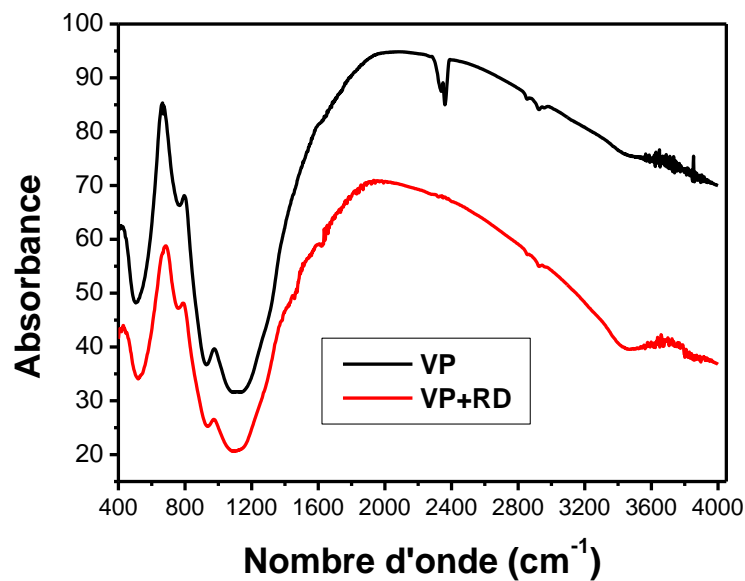


Figure 34 : Spectres FTIR des verres VP et VP+DR.

Ce résultat indique que les chaînes de phosphate sont raccourcies lorsque les oxydes sont incorporés dans la structure du verre, et conduisent à diminuer la teneur relative en unités Q^2 .

Ceci peut être dû à la présence d'alcalins, qui dépolymérisent le fer phosphate et rendent les chaînes phosphatées plus courtes. Ce résultat a déjà été rapporté par d'autres auteurs [206].

Les vibrations d'absorption près de 1100 cm^{-1} sont assignées aux groupes P-O- [204,205, 207], et leur amplitude augmente avec la teneur en oxydes mixtes [208].

Dans une étude structurale sur les verres phosphates, il a été constaté que la bande autour de 1074 cm^{-1} est décalée à une fréquence plus élevée, et devient plus intense lorsque la teneur en

Fe_2O_3 augmente, ce qui suggère que les liaisons Fe-O-P remplacent les liaisons P-O-P dans la structure de verre [209]. Cette bande est couverte par la bande à 1100 cm^{-1} .

Cependant, d'après A. M. Milankovic et al. [209], il n'y a pas de lien spectral direct avec le fait que les liaisons Al-O-P et Fe-O-P incorporent des oxydes mixtes. Cependant, l'augmentation de l'intensité de la bande 1100 cm^{-1} , avec la teneur en oxydes mixtes, suggère que les liaisons Al-O-P et Fe-O-P absorbent autour de 1100 cm^{-1} , et que leur abondance augmente avec la teneur en oxydes mixtes.

L'intensité de la bande près de 1050 cm^{-1} , qui est attribuée aux groupes terminaux PO_3 (Q^1), tend à diminuer avec la teneur en oxydes [210].

Les bandes d'absorption proches de 960 et $480\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ traduisent les vibrations d'étirement et de déformation des groupes PO_4^{3-} (Q^0), respectivement [210, 211]. La bande $480\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ est plus intense dans le verre dopé. Les bandes d'absorption de PO_4^{3-} autour de 960 cm^{-1} sont déplacées vers des fréquences plus élevées, à 975 cm^{-1} .

On note l'absence des bandes d'absorption à ~ 1070 , ~ 921 et $\sim 777\text{ cm}^{-1}$ des vibrations de stretching asymétrique de (PO_4^{3-}) dans les unités Q^0 [212, 213], ainsi que celles des modes symétriques des liaisons P-O-P, et asymétriques des liaisons P-O-P dans les unités Q^1 [212].

On en conclut que les groupes Q^1 et Q^0 diminuent avec la teneur en oxydes. Ces résultats montrent que la teneur en oxygènes NBO, diminue avec la teneur en oxydes. Ceci transforme les liaisons P-O en liaisons Al-O-P et Fe-O-P.

Les bandes d'absorption proches de 775 cm^{-1} sont affectées par des modes d'étirement symétriques des liaisons P-O-P [214, 215]. Ces bandes sont plus intenses pour le verre dopé. Elles sont signalées, dans la littérature, dans l'intervalle $725\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ [206].

La nombre d'onde de la bande P-O-P, plus grand, est le résultat de l'angle de liaison P-O-P qui est plus petit, et qui résulte de la courte longueur de la chaîne phosphate et de la taille du cation métallique, qui est plus petite [218, 219].

La longueur de chaîne des verres phosphate ayant une teneur élevée en oxyde est plus courte, en raison de la dépolymérisation de la structure du verre. En effet, Li et al. [228] qui ont étudié l'effet de l'ajout de Nd sur la structure du réseau vitreux, et constatent que le Nd modifie la structure du verre, en rompant les liaisons P=O en liaisons P-O-Nd.

Ainsi, on peut conclure qu'il y a un lien direct entre les changements des propriétés microstructurales des verres et l'incorporation d'oxydes dans leur structure.

La teneur relative des groupes Q^1 et Q^0 devrait augmenter à mesure que la longueur de la chaîne phosphate diminue en raison de l'addition de cations modifiés. Cependant, la formation des oxygènes BO asymétriques (liaisons Al-O-P et Fe-O-P) augmenterait la densité de réticulation du réseau du verre, et la valeur de T_g , et donc la durabilité chimique des verres [220].

Les vibrations de flexion des liaisons BaO, signalées autour de $665\text{-}670\text{ cm}^{-1}$, apparaissent dans l'intervalle $669\text{-}682\text{ cm}^{-1}$ dans le verre phosphate dopé. [221].

Les bandes à 684 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de flexion des liaisons B-O dans $[\text{BO}_4]$ [222, 223].

La bande d'absorption à basse fréquence à 487 cm^{-1} est déplacée vers 518 cm^{-1} lorsque le verre contient Nd_2O_3 , ce qui provoque la conversion des unités Q^0 en Q^3 [224].

En effet, la liaison P=O de P-O dans les unités de Q^3 est remplacée par la formation de fréquences fondamentales (PO_4^{3-}), qui renforcent la réticulation du réseau de verre. Les bandes attribuées aux vibrations (PO_4) $^{3-}$ des groupes (Q^0) sont situées à 1080 cm^{-1} [216, 225]. La surface de ces pics est proportionnelle à la quantité de matière analysée [216, 224, 226, 227].

Les bandes de vibration de déformation des liaisons P=O du motif Q^n (1256 cm^{-1}) n'existent pas [228].

Q. Liao et al. [221] ont montré une distribution optimale des liaisons Fe-O-P, et des groupes $[BO_4]$, PO_4^{3-} and $P_2O_7^{4-}$, dans une forme de déchets préparée dans le système $10B_2O_3-36Fe_2O_3-54P_2O_5$. Pour notre étude, l'absence de bande de vibrations des groupes $[FeO_6]$ autour de 475 cm^{-1} indique l'absence de groupes FeO_6 [216, 217].

Enfin, la bande à $\sim 425\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration des unités $[CeO_4]$ [229].

I.2.2.4. Détermination des transformations allotropiques par ATD

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de de changement de phases, comme la température de fusion T_f .

a. Mode opératoire

Les températures T_g , T_c , et T_f sont déterminées par ATD au laboratoire de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR-MPE). Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH STA 409 PC. Les conditions opératoires sont résumées au tableau 6. Les différentes grandeurs sont déterminées par la méthode des tangentes.

Pour étudier la stabilité thermique du verre, nous avons évalué la capacité de formation du verre (glass forming ability GFA) et le facteur de stabilité du verre (the glass stability GS).

A partir des mesures des températures T_g , T_c et T_f , il est possible de déterminer le paramètre de Hruby (KH), qui rend compte de la stabilité d'un verre.

GS exprime la résistance du verre à la cristallisation pendant la surchauffe. GS peut être estimé à partir de T_g , T_c et T_m , par les critères de Hruby (KH), Weinberg (le KW) et Lu/Liu (KLL) définis par les relations mathématiques (6) (7) (8) du chapitre IV de la partie bibliographique.

La capacité de formation du verre, donnée par le facteur GFA, donne des informations sur la résistance à la cristallisation pendant le refroidissement. Le critère GFA est basé sur la stabilité d'un liquide sur-refroidi contre la cristallisation.

Les paramètres utilisés pour l'évaluation de GFA sont ΔT_{cg} , α , β , γ_m , ε et ω_2 . Ils sont calculés à l'aide des formules mathématiques (9) (10) (11) (12) (13) et (14) du chapitre IV de la partie bibliographique, respectivement.

b. Résultats et discussion

Les diagrammes ATD du verre pur VP et chargé de déchets VP+DR sont donnés à la figure 35. L'ensemble des résultats de l'analyse thermique sont donnés au tableau 7.

Tableau 6 : Conditions expérimentales utilisées pour l'analyse ATD.

Atmosphère	Air
Creusets ATD	Alumine
Masse d'échantillon	11 à 25 mg
Granulométrie	80-125 μm
Composé de référence	Alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
Plage de température	20 °/min jusqu'à 1200 °C
Vitesse de montée en température	5 °/min
Nature du thermocouple	Type S

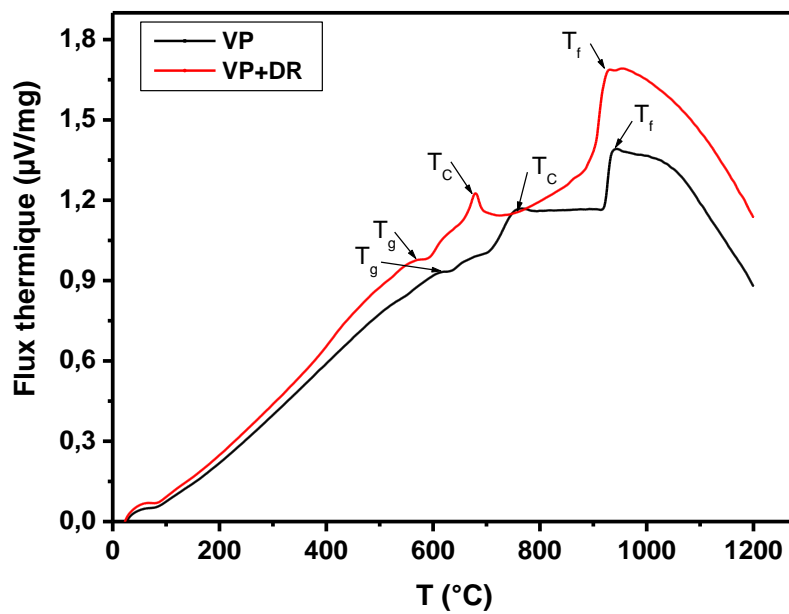


Figure 35 : Thermogrammes ATD des verres VP et VP+DR.

Tableau 7 : Températures de transformations allotropiques et critères de stabilité thermique des verres VP et VP+DR.

Verres	T _g (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)	K _H ±10 ⁻³	K _W ±10 ⁻³	K _{LL} ±10 ⁻³
VP	623.48	766.34	932.75	0.86	0.15	0.49
VP+RD	580.04	679.26	929.43	0.41	0.11	0.45
VP [188]	509.85	694.85	924.85	0.80	0.15	0.49
VP chargé de déchets simulés [188]	511.85	676.85	917.85	0.69	0.15	0.48
VP [206]	528-579	747-872	---	---	---	---
VP [221]	526-529	625-627	---	---	---	---
VP [194]	488-522	---	---	---	---	---

La valeur T_g du verre pur est de 623.48°C et diminue à 580.04°C lors du chargement du verre avec le mélange d'oxydes complexes de DR. Cependant, cette valeur est acceptable car elle est supérieure à la température de colis des déchets pendant le stockage (500 °C). Les températures de cristallisation et de fusion diminuent également lors du chargement du verre avec le mélange de poudre de DR. On peut remarquer une diminution de T_c de 87°C de 766.34 à 679.26°C, du verre pur au verre chargé de DR et une légère diminution de 3°C de T_m de 932.75 à 929.43°C.

Cependant, comme requis pour un colis de déchets, la température de transition vitreuse (580°C) est supérieure à 500°C, qui est la température d'un colis chaud lors de son stockage, comme c'est le cas pour le verre R7T7 (température du colis 515°C) [230]. Donc, le verre présentement étudié peut-être recommandé pour le stockage des DR.

Le verre chargé étudié a une température T_g légèrement supérieure aux valeurs données dans la littérature. Ceci est dû à l'effet des éléments lourds qu'il contient, qui diminuent sa viscosité et donc sa température de transition vitreuse. Il en est de même pour sa température de fusion ; sa température de croissance des grains étant comparable aux valeurs données dans la littérature.

Li et al. [206] ont étudié l'influence de la teneur en MgO, CaO, SrO sur la stabilité du verre pour la composition chimique du verre suivante : (100-x)(0.6P₂O₅-0.4Fe₂O₃)-xRO (RO=MgO, CaO, SrO, x=5, 10, 15, 20 mol.%). Ils trouvent que les températures T_g et T_c augmentent avec les teneurs en MgO et CaO (T_g varie de 528 à 579°C et T_c de 747 à 876°C) contrairement aux verres où la teneur en SrO augmente. Ces derniers verres s'affaissent considérablement, et leur stabilité thermique est également compromise.

Q. Liao et al. [221] ont synthétisé un verre VP chargé de DR avec des teneurs en Fe₂O allant de 18.6 à 24.6% en poids. T_g augmente légèrement de 526 à 529°C et T_c de 625 à 627°C. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs données dans le présent document. Elles sont proches de celles données par S. Li et al. [206]. Ceci est dû à la moindre teneur en éléments alcalins dans les présents verres étudiés.

K. Joseph et al. [188] ont synthétisé un verre VP contenant 20% de déchets de réacteurs rapides simulés. Ils trouvent que T_g augmente légèrement de 509.85 à 511.85°C, et T_c diminue de 694 à 676°C, et T_f de 924 à 917°C. À l'exception de T_c qui est très proche de la valeur trouvée dans la présente étude pour le verre VP+DR, les autres températures de transition sont inférieures à nos valeurs. La similarité des valeurs de T_c peut être attribuée à la similarité des compositions chimiques des deux études.

H. Kofuji et al. [194] ont étudié un verre VP en tant que forme alternative de déchet pour les déchets de haute activité générés par le retraitement pyrochimique. Des expériences d'optimisation de la composition du verre ont été réalisées pour étudier l'effet de l'addition d'oxydes de métaux de transition dans le verre. La température T_g varie avec la composition chimique du verre de 488-522°C.

Stabilité du verre GS et capacité de formation du verre GFA : Les critères de Hruby, Weinberg et Lu / Liu sont calculés pour évaluer la GS (tableau 7). Les valeurs calculées sont similaires à celles de K. Joseph et al. [188] montrant la stabilité thermique du verre VP étudié.

Plus les valeurs de KH, KW et KLL sont grandes, plus le facteur GS sera grand, et la cristallisation moins favorisée. Les valeurs de la littérature, obtenues pour de nombreux verres de silicate sont dans la gamme de 0.14-0.69 [148, 231]. Ceux-ci ont été calculés en utilisant la température de fusion (T_f) lors de l'évaluation de GS. Similairement, les valeurs de critères entre les verres VP et VP+DR, suggèrent que la stabilité du verre n'est pas modifiée par l'addition de 20% en poids de mélange de DR.

GFA est évalué par le critère ΔT_{cg} et les paramètres ω_2 , α , β , γ_f et ϵ . Les valeurs calculées sont données au tableau 8, pour VP et VP+DR. Le critère $\Delta T_{cg} = (T_c - T_g)$, basé sur la stabilité du liquide super-refroidi, signifie que plus ΔT_{cg} est élevé, meilleur sera le facteur GFA. Une amplitude similaire des valeurs ΔT_{cg} de VP et VP+ DR, indique que la capacité de formation du verre n'a pas été modifiée par l'addition de déchets au verre.

Plus les valeurs de ω_2 sont faibles, plus la capacité de formation du verre est meilleure. Ainsi, des valeurs similaires de ω_2 (10^{-2}) indiquent une bonne valeur de GFA, pour le verre chargé VP+DR.

Des valeurs comparables à celles de K. Joseph et al. [188] pour les autres paramètres de GFA (α , β , γ_f et ϵ) soulignent également les bonnes capacités de formation, des verres VP+DR et VP.

I.2.2.5. Détermination de la valence des lanthanides par spectroscopie Raman

a. Mode opératoire

Les analyses Raman ont été effectuées à température ambiante sur des lames de verres. L'appareil utilisé est un équipement LabRAM HR Evolution, muni d'un détecteur CDD. Un laser rouge visible est utilisé comme source excitatrice avec une longueur d'onde de 633 nm. Les mesures ont été réalisées avec un objectif confocal x40 μ m. Chaque spectre a été enregistré sur une gamme d'énergie variant de 100 à 2000 cm^{-1} . La zone d'acquisition a été décomposée en trois fenêtres successives, chacune d'elles comportant 05 acquisitions avec une accumulation de 05 s. Les échantillons sous forme des lamelles d'une épaisseur d'environ 2 mm sont placés sur un substrat vitreux transparent.

Tableau 8 : Paramètres de capacité de formation des verres VP et VP+DR.

Paramètres de capacité de formation du verre	VP	VP+DR	VP [188]	VP+DR [188]
$\Delta T_{cg} = T_c - T_g$	142.86	99.22	185	165
$\alpha = \frac{T_c}{T_m}$	0.82	0.73	0.81	0.80
$\beta = \frac{T_g T_c}{(T_m - T_c)^2}$	17.25	6.29	14.3	12.8
$\gamma_m = \frac{2T_c - T_g}{T_m}$	0.97	0.84	0.96	0.94
$\varepsilon = \left[\frac{\Delta T_{cg}}{T_c} \right] + \left[\frac{T_g}{T_m} \right]$	0.85	0.77	0.84	0.83
$\omega_2 = \left[\frac{T_g}{2T_c - T_g} \right] - \left[\frac{T_g}{T_m} \right]$	0.017	0.118	0.025	0.045

b. Résultats et discussion

L'analyse par la spectroscopie Raman des VP et VP+DR a donné les spectres présentés à la figure 36. Les principales bandes d'absorption sont données au tableau 9.

Les intensités Raman sont gouvernées par le changement de polarisabilité des liaisons. Les bandes deviennent larges, due à la grande variabilité de polarisabilité des unités du verre. Le pic le plus intense des verres phosphate se trouve autour de 1090 cm^{-1} qui représente les vibrations d'étirement asymétriques caractéristiques des tétraèdres Q^1 des unités $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ des verres pyrophosphates. Ce pic large est accompagné par deux autres pointes sur la droite et sur la gauche.

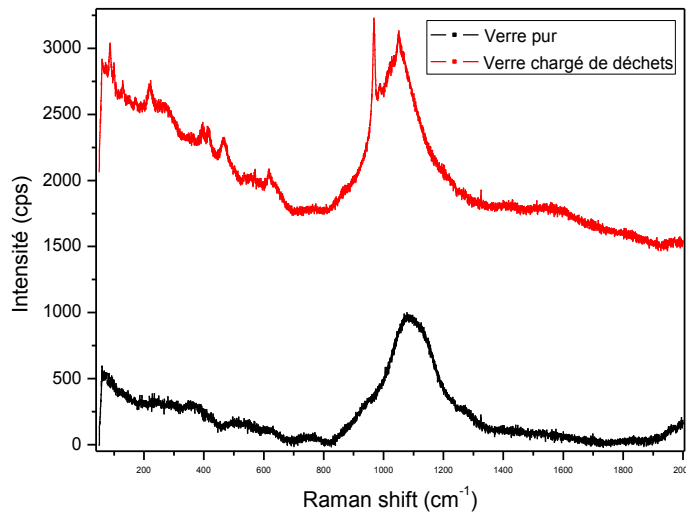


Figure 36 : Spectres Raman des verres VP et VP+DR.

Tableau 9 : Principales bandes d'absorption Raman (cm^{-1}) du verre phosphate.

Référence	K. Joseph et al. [217]		S.Chakraborty et al. [245]	Shi [232]	Lai [240]	Lai [235]
Vibration	VP	VP+DR				
v(M-O) (M : métal multivalent)		865				
Elongation asymétrique du PO ₄ de Q ⁰	952	925				
Elongation du P-O ⁻ de Q ⁰	1012	984				
Elongation symétrique du PO ₃ de Q ¹	1080	1057				
Elongation symétrique du PO ₂ de Q ²	1136	1124				
Elongation asymétrique du PO ₂ de Q ²	1195	1178				
Elongation symétrique des P=O	1280	1221				
Elongation asymétrique de PO ₃ ⁻ de Q ²			1247		1177–1212	
Elongation asymétrique des [P ₂ O ₇] ⁴⁻ de Q ¹			1090		1039–1090	1037-1060
Elongation asymétrique de [PO ₄] ³⁻ de Q ⁰			946	939		
Elongation symétrique des liaisons pontantes P-O-P de Q ¹			750	744	745-796	
Flexion du réseau PO ₄			634 , 566			
Vibrations de flexion du réseau PO ₄			420			
Mouvement libratoire des unités Q ⁰ formés par des ions fer modificateurs			306			
Mode vibratoire du réseau			170			
Mode de flexion de P–O–P			220			
Mode d'élongation symétrique de des liaisons non pontantes O-P-O de Q ¹				1044		
Elongation asymétrique de BO du groupe métaphosphate				640		
Mouvement d'élongation symétrique de P-O de Q ²				1138		
Mouvement d'élongation asymétrique des NBO de O-P-O non pontant de Q ²				1209		
Flexion des unités (PO ₄)					303-337	
Polyhedre cation oxygene et (P ₂ O ₇) ⁴⁻ groups					525-583	
Elongation asymétrique des P-O-P de Q ⁰					928-960	

Un certain nombre de pics peu intenses sont observés aux longueurs d'ondes plus basses.

Les spectres Raman des verres et solides amorphes est étroitement lié aux états de densité vibrationnel.

Les principales bandes de vibrations Raman sont localisés en pics de basse région et de haute région de longueurs d'ondes. Dans la région basse, les pics caractéristiques sont à : 170, 220 [232], 276, 304, 340, 420, 461, 566, 576, 634 et 750 cm⁻¹ dans le VP, et à 171, 220, 276, 304, 339, 418, 466, 567, 576, 634, 751 dans le VP+DR.

Un pic peu intense à 276 cm⁻¹ est attribué à la liaison des unités Q⁰ avec le fer modificateur [233]. La bande à 340 cm⁻¹ est due aux vibrations de flexion des polyèdres phosphate [234]. Les vibrations de flexion et de torsion apparaissent à 576 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de chevauchement impliquant les polyèdres FeO et les groupes (P₂O₇)⁴⁻, qui sont caractéristiques d'une structure à dominante Q¹ [235].

De plus, la bande à 1045 cm^{-1} est due au mode d'élongation symétrique des liaisons non-pontantes O-P-O des groupes Q^1 . Elle est plus intense pour le verre chargé [236], ce qui indique que les unités Q^1 augmentent relativement dans le verre chargé.

La bande à 634 cm^{-1} pour le VP (à 634 cm^{-1} pour le VP+DR) correspond à l'élongation asymétrique des BO du groupe métaphosphate [217].

Les vibrations à 1138 cm^{-1} et à 1209 cm^{-1} sont attribuées aux mouvements d'élongations symétriques de P-O et d'élongation asymétriques des NBO de O-P-O de Q^2 [235].

La présence d'un certain nombre d'unités orthophosphates (Q^0) et métaphosphates (Q^2) en même temps que des pyrophosphates (Q^1) dans le verre résulte de l'équilibre entre les pyrophosphates et leurs produits disproportionnés dans le liquide surfondu, selon l'équation : $2 Q^1 \leftrightarrow Q^0 + Q^2$ [237].

Avec le dopage, certaines liaisons P-O-P peuvent se transformer en P-O-M où M est un élément venant du déchet.

Ceci fait que certaines bandes sont plus intenses dans le verre chargé, comme les bandes à : 1045 cm^{-1} , 1137 cm^{-1} et 1208 cm^{-1} , indiquant la conversion d'un certain nombre d'unités Q^1 en Q^2 dans le réseau vitreux. Ceci implique une diminution de la dépolymérisation des chaînes phosphatées, ceci vient confirmer les résultats de l'analyse FTIR.

Ce phénomène est particulièrement intense pour les éléments qui vont jouer un rôle de formateur dans le réseau [238, 239].

De plus, l'augmentation de cations formateurs dans le réseau va faire diminuer le nombre de NBO en rompant les longues chaînes phosphatées par des modificateurs comme le CaO [232]. Il peut alors se former M-O-Ca²⁺ où M est un élément formateur.

L'addition de cérium dans un verre phosphate fait apparaître des pics à 1150 cm^{-1} et 1279 cm^{-1} . Ils sont attribués aux PO² symétriques tendus (entités tendues, éventuellement des cycles à trois ou quatre chaînons) [240], et à l'étirement symétrique P=O.

L'absence du pic à 1000 cm^{-1} montre l'absence des oxygènes NBO des groupes Q^0 [241].

Le pic autour de 1037 cm^{-1} (1090 cm^{-1}) se déplace vers 1060 cm^{-1} quand une partie des Fe₂O₃ sont remplacées par d'autres oxydes du déchet comme CeO₂. Ce déplacement est d'autant plus grand dans les parties intérieures de la chaîne P-O-P comme un effet du modificateur CeO₂ [240].

Les unités Q^1 peu nombreuses, ne passent pas en unités Q^2 vu l'absence des pics à 1110 cm^{-1} , et 1216 cm^{-1} et l'augmentation du pic à 1060 cm^{-1} avec le dopage du verre, où sont remplacés certains Fe₂O₃ par des oxydes d'éléments modificateurs [240].

La proportion de changement de Q^1 en Q^2 est liée à la diminution du rapport O/P suite au chargement du verre en déchets.

Les éléments modificateurs occupent des positions entre les couches de P-O-P créant ainsi des oxygènes (NBOs) sans changer le nombre de liaisons P=O [240].

La bande à 522 cm^{-1} relative aux liaisons Fe-O et au réseau pyrophosphate augmente avec la teneur en fer et celle en unités Q^1 . Enfin, la bande à 460 cm^{-1} attribuée aux vibrations des polyèdres CeO des élongations symétriques des unités [CeO₈] est faible [242].

Dans la haute région, ils sont à 939, 945, 952, 1009, 1045, 1012, 1062, 1091, 1137, 1207, 1246, 1196, 1216, et 1278 cm^{-1} dans le VP et à 864, 927, 940, 947, 970, 984, 1048, 1060, 1090, 1124, 1137, 1178, 1210, 1244, 1221 et 1278 cm^{-1} , dans le VP+DR.

D'une façon générale, les intensités des pics augmentent avec le dopage en éléments des verres [232].

Le mode le plus intense à 1090 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation asymétrique des tétraèdres Q^1 des unités $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ mettant en jeu un grand nombre de groupes pyrophosphates dans le réseau vitreux [112].

Les pics à 945 et 1246 cm^{-1} du VP (947 cm^{-1} et 1244 cm^{-1} du VP+DR) sont assignés à l'élongation asymétrique des tétraèdres Q^0 des unités $[\text{PO}_4]^{3-}$ units et des tétraèdres Q^2 des unités $[\text{PO}_3]^{3-}$ respectivement [243]. Ils indiquent la présence de groupes ortho et métaphosphates.

Le pic à 945 cm^{-1} est signalé à 939 cm^{-1} pour un verre phosphate dopé à l'arsenic [244].

Le pic à 750 cm^{-1} du VP (751 cm^{-1} du VP+DR) est dû à l'élongation symétrique des liaisons pontantes P-O-P des structures Q_1 [243]. Cette bande apparaît à 744 cm^{-1} pour un verre phosphate dopé à l'arsenic [232].

Les vibrations caractéristiques de la structure du réseau phosphate apparaissent à 420, 566 et 634 cm^{-1} pour le VP (et à 418, 567, 634 cm^{-1} pour le VP+DR) sont dues à la flexion du réseau PO_4 [240, 241].

La liaison à 306 cm^{-1} est assignée aux vibrations de flexion des unités Q^0 [240, 241] avec des ions fer modificateurs, formant des polyèdres en FeO. La vibration à 170 cm^{-1} pour VP (à 171 cm^{-1} pour VP+DR) est due aux vibrations du réseau.

Les vibrations s'accroissent en chargeant le verre d'oxydes de DR. Ceci est due aux vibrations atomiques en potentiels anharmoniques. L'anharmonicité provoque l'expansion du matériau, qui peut être visible macroscopiquement. Ceci a pour effet l'allongement des distances des liaisons, ce qui réduit la constante de force correspondante, et donc diminue le nombre d'ondes. Ce phénomène peut ne pas apparaître s'il y a des relaxations structurales dans le verre [245].

De même les variations des vibrations 170, 306 et 420 cm^{-1} peut indiquer des discontinuités dans le comportement à la solidification du verre [245].

Par ailleurs, il peut y avoir une re-distribution des unités Q^0 et Q^1 lors d'une éventuelle relaxation du réseau [245], ce qui n'est pas le cas de ce verre.

De façon générale, le spectre du verre chargé contient plus de petits pics comparé au spectre du verre pur. Ces différents pics, peu intenses, montrent les liaisons M-O-P des éléments du déchet M avec le réseau vitreux.

Ils restent difficiles à identifier car leur teneur dans le verre est faible, et leur diversité, qui leur octroie des emplacements très aléatoires dans le réseau vitreux les rend difficiles à identifier avec précision.

I.2.2.6. Identification de la position du fer dans l'unité du verre par spectroscopie Mössbauer

a. Mode opératoire

Les spectres de Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante (T_A) à l'aide d'un instrument Wissel en mode d'accélération constante, en utilisant une source radioactive de ^{57}Co diffusée dans une matrice de rhodium. Le fer métallique a été utilisé pour l'étalonnage énergétique et également comme référence pour le déplacement des isomères. L'ajustement des spectres de Mössbauer a été fait avec le logiciel Recoil en utilisant la méthode de distribution de champ hyperfin de Voigt (HFD-VB-F) [246]. Les boucles d'hystérésis des échantillons de poudre ont été mesurées à température ambiante avec un magnétomètre à balayage vibrant (VSM) Lake Shore 7400 dans un champ magnétique maximal appliqué, H , de 20 kOe.

b. Résultats et discussion

Les spectres Mössbauer du VP et VP+DR sont représentés aux figures 37 et 38. Les paramètres calculés sont donnés au tableau 9. Le spectre consiste en deux types de doublets quadripolaires. Ceci est dû à la valence variable du fer. Normalement, les ions Fe^{2+} ont des déplacements d'isomères (IS) moins importantes que Fe^{3+} , et des divisions quadripolaires (QS) plus importants que Fe^{3+} . Les études de Mössbauer ont clairement montré une concentration de Fe^{3+} plus élevés que celle de Fe^{2+} , aussi bien dans VP+DR que dans le VP. Il y a un peu plus d'ions Fe^{2+} dans le verre chargé, mais cette différence n'est pas significative.

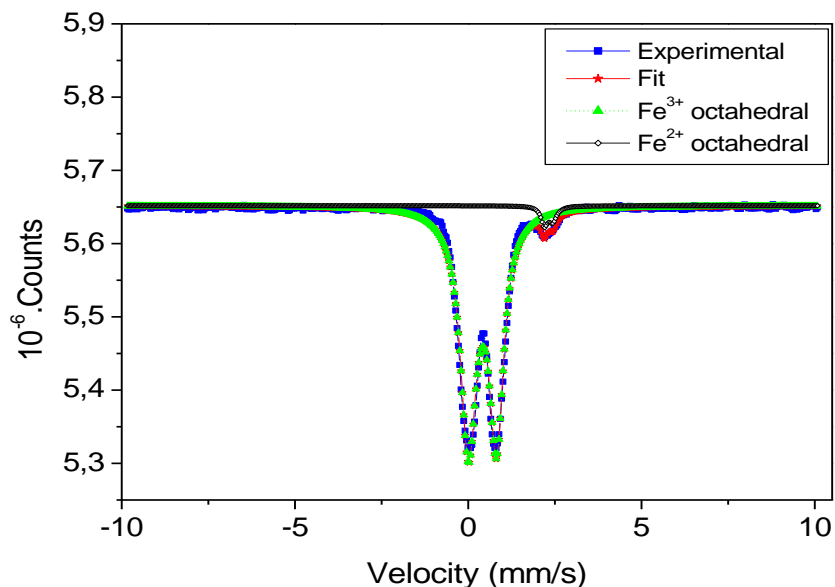


Figure 37 : Spectre Mössbauer du VP.

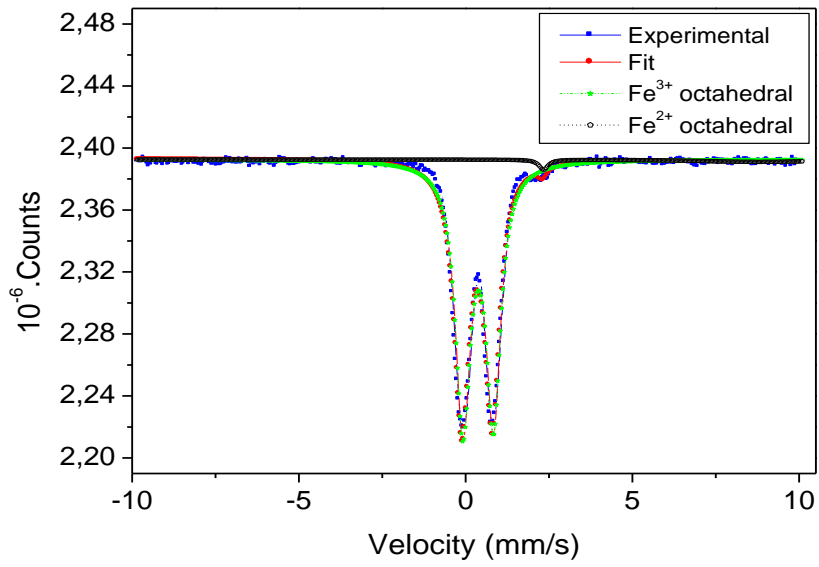


Figure 38 : Spectre Mössbauer du VP+DR.

Tableau 10 : Paramètres spectraux Mössbauer de VP et VP+DR.

Verre	Fe ³⁺ (mm/s)		Fe ²⁺ (mm/s)		Teneur relative (%)	
	IS (CS)	QS	IS (CS)	QS	Fe ³⁺	Fe ²⁺
VP	0.41	0.81	2.31	0.24	96.85	3.15
VP+DR	0.37	0.91	5.56	6.44	95.13	4.87

CHAPITRE II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU COMPOSITE VERRE-FER

II.1. Synthèse du composite verre-fer

II.1.1. Mode opératoire

Un verre phosphate (VP) chargé d'un mélange complexe d'oxydes issus de DR est synthétisé par double fusion à 1100 °C comme expliqué dans la partie expérimentale I [247].

Le VP est préparé en pesant et mélangeant soigneusement les différents réactifs en fonction de la composition chimique donnée au tableau 4. Le rapport atomique Fe / P est fixé à 0.67. La poudre obtenue est fondue dans des creusets en alumine de haute pureté à 1100 °C pendant 2 h, avec une étape de chauffage de 10 °C/min. Les verres broyés sont refondus avec le même cycle de chauffage, à 1100 °C pendant 1 h, afin d'obtenir des verres homogènes.

Le VP chargé par un mélange de DR riche en Ce, simulateur d'actinides, est préparé de manière similaire en mélangeant 80% de VP avec 20% du mélange de DR. La composition chimique de ce dernier mélange est donnée au tableau 4. Le rapport Fe/P est maintenu à 0.67.

Une quantité de 100 g du mélange de poudre est fondu dans des creusets en alumine à 1050 °C pendant 2 h, avec une étape de chauffage de 10 °C/min. Les verres fondus sont versés dans l'eau et broyés. Les verres broyés sont refondus, à 1050 °C pendant 1 h.

Des quantités de Fe, comprises entre 10 et 30 % sont ajoutées à la fritte de verre, chargée de DR. Les matériaux sont pastillés à P=10 t, et calcinés à deux températures 550 °C et 590 °C pendant 5 h, avec un pas de 7°C/min.

II.2. Caractérisation du composite verre-fer

Après la synthèse des verre mixtes, chargés de fer métallique, nous avons effectué les caractérisations physiques et microstructurales du composite obtenu.



Figure 39 : Verre mixte (verre/fer)

II.2.1. Caractérisations physiques et mécaniques

II.2.1.1. Densités

a. Mode opératoire

Les densités (notées : ρ_g) des composites (verre/fer) élaborés ont été mesurée par la méthode géométrique, en utilisant la relation mathématique (1) décrite au paragraphe II.1.3.4.1, du Chapitre IV. Compte tenu du fait que nos échantillons présentent une forme cylindrique, les valeurs des densités déduites sont des valeurs précises. Le volume est obtenu d'après le calcul des dimensions des cylindres, à l'aide d'un pied à coulisse, de précision ± 0.01 mm. La valeur obtenue est la moyenne de deux mesures.

b. Résultats et discussions

Les résultats obtenus pour la densité géométrique des composites verre-fer, calcinés à 550 et 590°C sont résumés aux tableaux 10 et 11, respectivement.

La densité des matériaux verre-fer varie de 2.674 à 3.003. Elle augmente progressivement par l'ajout de Fe_2O_3 .

Nos valeurs sont comparables à celles de O.K. Deutschbein et al. [195] qui trouvent une densité de 2.45 à 3.78 pour un verre phosphate bivalent de formule générale : $P_2O_5 + R_2O$, où Y est Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd et Ba, dopé en Nd et synthétisé à la température de 1100°C.

Ces auteurs trouvent que la densité du verre phosphate de même composition augmente avec la teneur en Nd, ce qui est le cas du verre de la présente étude lorsqu'on le charge de DR et donc de Nd. De plus, les valeurs de la densité augmentant avec l'ajout de 10, 15, 20, 25 et 30% de Fe_2O_3 .

II.2.2. Propriétés microstructurales

II.2.2.1. Identification de phases par DRX

a. Mode opératoire

Afin de s'assurer de la nature amorphe du verre de synthèse, et afin d'identifier, le cas échéant, les phases cristallines formées, nous avons réalisé l'analyse DRX des échantillons.

L'analyse DRX a été réalisée avec un diffractomètre Philips X'Pert PRO, équipé d'un tube à rayons X et d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0.15406$ nm). Les conditions d'analyses sont : $V=45$ kV, courant $I=40$ mA, Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants : un balayage avec 2θ allant de 10 à 90 °C, un pas de 0.02 °C.

L'analyse est réalisée à la température ambiante sur un échantillon broyé et tamisé de manière à obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 80 μm , afin d'augmenter la statistique d'orientation des cristaux. Le broyage est 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 High Score Plus version 4.1 [200].

Tableau 11 : Densité géométrique (d_g) des matériaux verre-fer calcinés à 550 °C.

Matériau	M (g)	H*(cm)	Φ^{**} (cm)	d_g
Verre-10%Fe	4.9899	0.925	1.590	2.7169
Verre-15%Fe	4.9654	0.880	1.590	2.8417
Verre-20%Fe	5.0848	0.860	1.600	2.9407
Verre-25%Fe	5.0798	0.850	1.635	2.8464
Verre-30%Fe	5.1367	0.830	1.620	3.0025

* : H et Φ est la hauteur des échantillons cylindriques.

** : Φ est le diamètre des échantillons cylindriques.

Tableau 12 : Densité géométrique (d_g) des matériaux verre-fer calcinés à 590 °C.

Matériau	M (g)	H*(cm)	Φ^{**} (cm)	d_g (g/cm ³)	$d_{g\text{ moy}}$
Verre-10%Fe	4.9973	0.910	1.610	2.6974	2.7734
	5.0198	0.860	1.615	2.8494	
Verre-15%Fe	5.0188	0.915	1.600	2.7280	2.7871
	5.0225	0.900	1.580	2.8462	
Verre-20%Fe	5.0231	0.880	1.665	2.6216	2.6743
	5.0169	0.915	1.600	2.7270	
Verre-25%Fe	5.0875	0.860	1.615	2.8878	2.8351
	5.0584	0.830	1.670	2.7824	
Verre-30%Fe	5.0900	0.835	1.685	2.7336	2.9085
	5.1478	0.815	1.615	3.0834	

* : H et Φ est la hauteur des échantillons cylindriques.

** : Φ est le diamètre des échantillons cylindriques.

b. Résultats et discussion

L'analyse DRX des échantillons calcinés à 550 et 590°C a donné les diffractogrammes des figures 39 et 40, respectivement. L'étude microstructurale des verres mixtes (verre/fer) par analyse DRX montre que les matériaux ne contiennent pas de fer à l'état libre, et contiennent des phases phosphates, de structures apatite, hautement réfractaires capables de confiner des produits de fission (tableaux 12 et 13). Ce type de matériaux est donc capable de confiner doublement les produits de fissions dans sa structure.

On peut conclure que les matériaux mixtes contiennent des phases hautement résistantes à l'auto-irradiation comme les phosphates de lanthanides, très recherchés pour un double confinement de la radioactivité ; Pr ou lanthanide représentant les produits de fission contenus dans les DR.

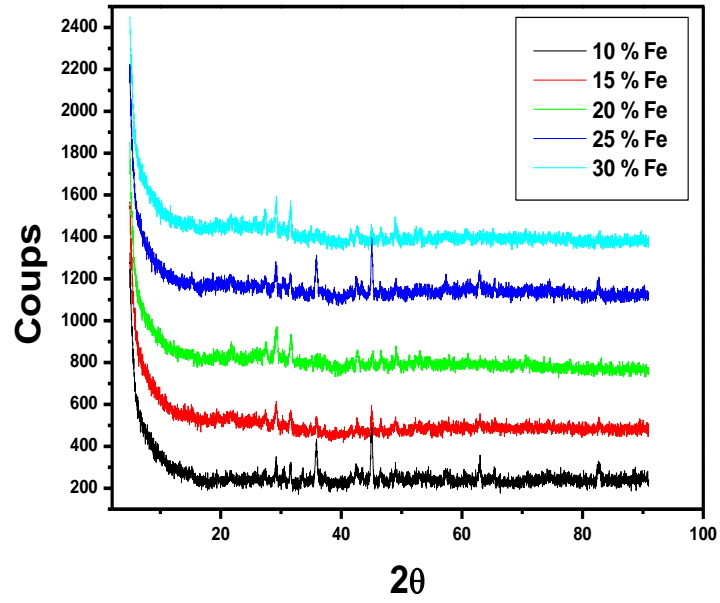


Figure 40 : Diffractogrammes des verres mixtes calcinés à 550°C.

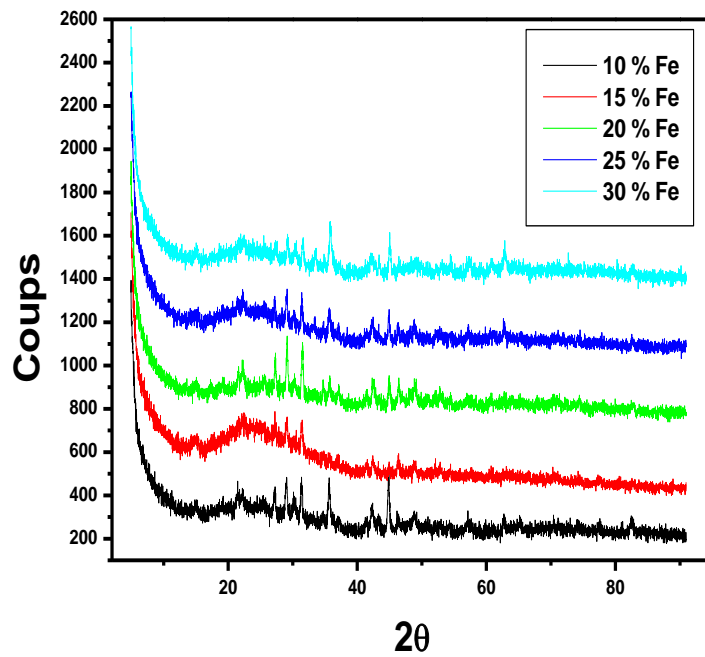


Figure 41 : Diffractogrammes des verres mixtes calcinés à 590°C.

Tableau 13 : Identification des phases cristallines par analyse DRX des verres mixtes calcinés à 550°C.

% Fe	Ref. Code	Composant	Formule chimique	%
15	00-031-0296	Calcium Rare-earth Uranium Phosphate	$(\text{Ln}_{0.6}\text{U}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{PO}_4$	48
	01-073-0615	Calcium lanthanum iron(III) oxide	CaLaFeO_4	4
	01-070-1066	Rubidium caesium oxide	$\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$	48
25	01-082-1047	Zinc aluminium iron(III) oxide	$\text{Zn}(\text{AlFe})\text{O}_4$	53
	01-073-1954	Zinc Phosphide	Zn_3P_2	40
	01-074-1297	Strontium zirconate – HT	SrZrO_3	7
30	01-072-1764	Potassium hexafluoroferrate(III)	K_3FeF_6	14
	00-032-0885	Praseodymium Phosphate	PrPO_4	63
	01-087-1153	Sodium neodymium titanate	NaNdTiO_4	13
	01-074-2202	Sodium Iron Fluoride	$\text{Na}_{.11}\text{FeF}_3$	10

Tableau 14 : Identification des phases cristallines par analyse DRX des verres mixtes calcinés à 590°C.

% Fe	Ref. Code	Composant	Formule chimique	%
10	00-032-0885	Pr Phosphate	PrPO_4	73
	01-087-0245	Magnetite, syn	$\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$	13
	01-086-1372	Di-Na di-Gd tri-titanate	$\text{Na}_2\text{Gd}_2(\text{Ti}_3\text{O}_{10})$	14
15	01-084-1611	Hepta-Cs hepta-Fe(III) phosphate dioxid	$\text{Cs}_7\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_8\text{O}_2$	58
	01-084-1610	Tri-Cs tetra-Fe(III) phosphate(V)	$\text{Cs}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_5$	23
	01-079-2187	Co tecto-Alphosphate	$\text{Co}_{4.5}(\text{Al}_{13.5}\text{P}_{18}\text{O}_{72})$	19
20	00-032-0885	Pr Phosphate	PrPO_4	83
	01-089-6188	Mg di-Fe(III) oxide	$(\text{Mg}_{0.106}\text{Fe}_{0.894})(\text{Fe}_{0.553}\text{Mg}_{0.447})_2\text{O}_4$	11
	01-087-1979	Co hexaF Zr - HT	$\text{Co}(\text{ZrF}_6)$	6
25	00-032-0885	Pr Phosphate	PrPO_4	80
	01-081-1323	Zirconium Oxide	$\text{Zr}_{0.946}\text{O}_2$	8
	01-082-1048	Zinc aluminium iron	$\text{Zn}(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.5})\text{O}_4$	11
30	03-065-6074	Co Iron Tin	$\text{Co}_2\text{Fe}_3\text{Sn}_3$	4
	01-075-0198	Ni di-Cr oxide	NiCr_2O_4	17
	00-025-1065	Nd Phosphate	NdPO_4	75
	03-065-5334	Co Ni Tin Ti	TiCoNiSn	4

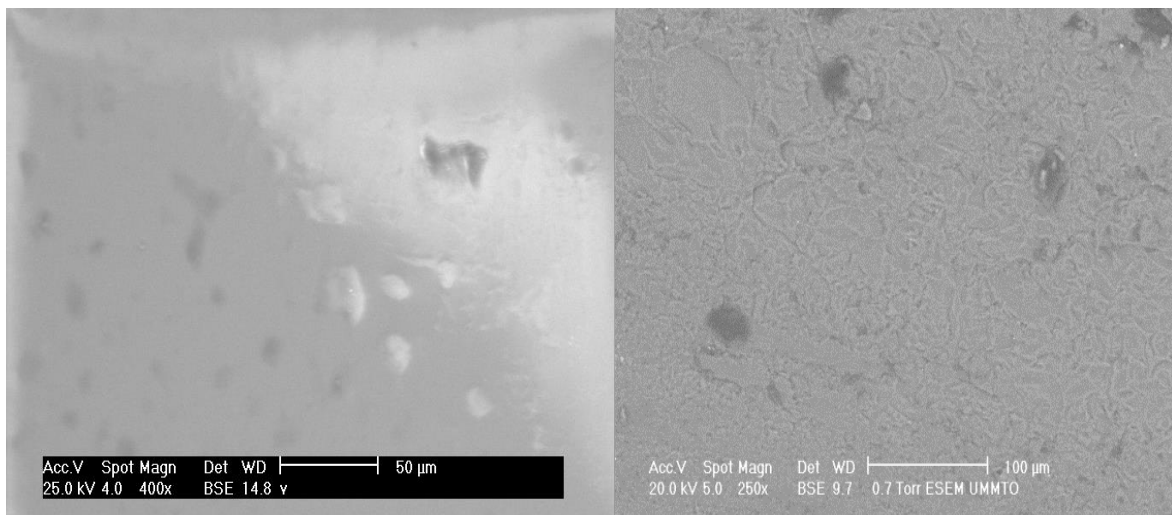
II.2.2.2. Observation de la microstructure des grains par MEB

a. Mode opératoire

L'observation de la microstructure des verres étudiés est réalisée par microscopie 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. L'analyse est réalisée en mode environnemental BSE (Back scattered electron), sur une section transversale des échantillons, pour éviter de visionner les effets de surface.

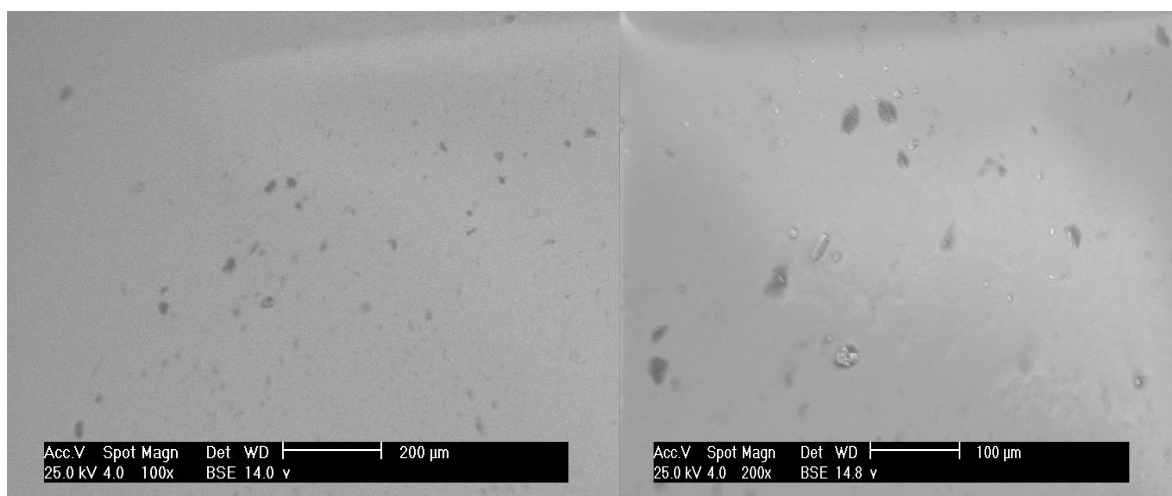
b. Résultats et discussion

Les micrographies MEB typiques des matériaux verres/fer étudiés sont représentées aux figures 42.a, 42.b, 42.c et 42.d. Ces micrographies nous ont permis d'observer des petits cristaux sur les échantillons verre-fer.



42.a

42.b



42.c

42.d

Figure 42 : Micrographies MEB des matériaux verre-fer.

II.2.2.3. Identification des groupements fonctionnels dans les matériaux verre-fer par FTIR

a. Mode opératoire

L'analyse par spectroscopie FTIR est réalisée à l'aide d'un équipement NICOLET 380. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} . Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Les mesures d'absorption des spectres IR ont été effectuées en utilisant la technique des pastilles de KBr à température ambiante. Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC [203].

b. Résultats et discussion

Les spectres FTIR des matériaux Verre-fer contenant différentes teneurs en Fe_2O_3 , et calcinés à deux températures : 550 et 590°C sont donnés à la figure 43. Les principales bandes d'absorption sont résumées au tableau 15.

Ils montrent des groupements fonctionnels similaires, quel que soit la teneur en Fe_2O_3 , et la température de calcination.

On retrouve les bandes d'absorption caractéristiques des groupements phosphates du verre mais également des minéraux cristallisés dans le verre. La plupart sont fortes entre 951 et 1456 cm^{-1} , à savoir : Les vibrations asymétriques vas de PO_4 (entre 1015 et 1032 cm^{-1}), présent dans les phases cristallines phosphates et la phase vitreuse. Elles sont signalées dans la littérature entre 1013 et 1046 cm^{-1} [248]. Cette bande apparaît pour tous les composites verre-fer, quelque soit leur teneur en fer, et leur température de calcination.

La vibration symétrique vs de FeO_6 , entre 464 et 469 cm^{-1} (signalée à 469 cm^{-1} dans la littérature) [248].

La vibration asymétrique vas de FeO_6 n'apparaît pas dans les matériaux (signalée à 589 cm^{-1}) [248].

La vibration asymétrique vas de AlO_4 du verre apparaît de 667 à 669 cm^{-1} . (signalée de 687 à 718 cm^{-1} dans la littérature [248]. Elle est absente pour les faibles teneurs en fer des matériaux calcinés à 550°C .

La vibration symétrique vs de AlO_4 , signalée dans la littérature de 607 à 640 cm^{-1} . [248], n'apparaît pas dans nos matériaux.

Tableau 15 : Bandes d'absorption (cm^{-1}) des composites verre-fer calcinés à 550°C et 590°C

Température de calcination ($^\circ\text{C}$)	550					590				
	10	15	20	25	30	10	15	20	25	30
vP-O-P					458.07	458.89			460.57	
vs FeO_6			464.02		469.29					466.76
vs PO_4 +vs FeO_4 faibles	517.89							530.00		
Humidité	1734	1792	1735	1786	1744			1773	1783	1798
vas AlO_4					547.37				558.13	559.86
vas PO_4						577.10	599.63			
	954.90	952.80		952.66	954.81	952.60	952.62	954.58	954.06	951.22

La vibration symétrique vs de PO_4 de 496 à 532 cm^{-1} , et entre 969 et 998 cm^{-1} [248-250] apparaissent très faiblement, uniquement pour les composites contenant peu de fer à 518 cm^{-1} (10%Fe, $T=550^\circ\text{C}$) et à 530 cm^{-1} (20%Fe et 590°C). Elle implique la vibration des polyèdres oxygène-fer et les groupes $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, montrant qu'il n'y a presque pas de structure à dominante de groupes phosphoriques du verre. [79, 248, 251, 252, 253].

Tandis que la vibration asymétrique vas de PO_4 , signalée de 547 à 570 cm^{-1} , et entre 1013 à 1046 cm^{-1} , dans la littérature, apparaît de 547 à 600 cm^{-1} [248].

Les vibrations symétriques vs de P-O-P, signalées dans la littérature entre 729 et 772 cm^{-1} [248, 251, 252, 253, 254], et asymétrique vas de P-O-Fe, signalées entre 855 et 889 cm^{-1} (et qui peuvent s'étendre de 800 à 1400 cm^{-1}). [248] n'apparaissent pas, montrant que les liaisons qui montrent la polymérisation du verre, sont minoritaires par rapport à celles des unités PO_4 , qui peuvent à la fois venir du verre et des minéraux cristallisés dans le verre.

Les vibrations δ de P-O-P (de 424 à 465 cm^{-1}), qui apparaissent en général dans la région inférieure à 800 cm^{-1} sont faibles [248]. Elles apparaissent entre 458 et 461 cm^{-1} .

Les vibrations symétrique vs (entre 969 et 998 cm^{-1}), et asymétrique vas de PO_4 (entre 1013 et 1046 cm^{-1}), les vibrations symétrique vs (de 1006 à 1106 cm^{-1}) et asymétrique vas de PO_3 (1120 -1170 cm^{-1}), les vibrations de P-O-Al (à 1109 et 1142 cm^{-1}), et de P=O (entre 1186 et 1263 cm^{-1}), et la vibration asymétrique vas de BO_3 (entre 1368 et 1400 cm^{-1}), toutes attribuées au verre sont absentes, montrant la prédominance des céramiques par rapport au verre, à la surface analysée. Il en est de même pour la vibration symétrique vs (720-772 cm^{-1}) et asymétrique vas de P-O-P (905-949 cm^{-1}).

On n'observe pas la vibration asymétrique de P-O-Fe (entre 855 et 890 cm^{-1} [248]), indiquant que le fer n'est pas lié au phosphore dans le verre.

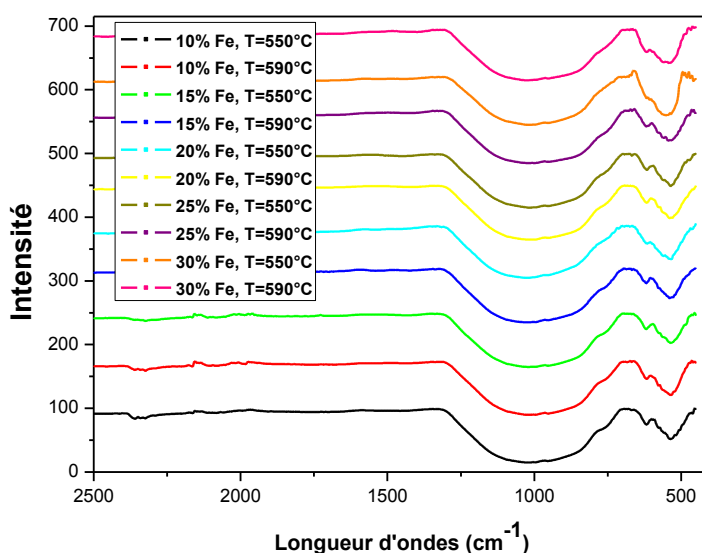


Figure 43 : Spectres FTIR des composites verre-fer contenant différentes teneurs en fer calcinés à 550 et 590°C.

II.2.2.4. Conclusion

A la vue des résultats obtenus pour les trois compositions chimiques des matériaux verre-fer, calcinés aux deux températures 550 et 590°C, nous pouvons conclure que les matériaux contenant 30 % de fer, ont la meilleure densité, surtout ceux calcinés à la température la plus basse de 550°C.

L'étude microstructurale des verres mixtes (verre/fer) par analyse DRX montre que les matériaux ne contiennent pas de fer à l'état libre, et contiennent des phases phosphates, de structures apatite, hautement réfractaires capables de confiner des produits de fission (tableaux 12 et 13). Ces céramiques prédominent sur la structure du verre phosphate, lorsqu'on regarde les résultats de l'analyse FTIR.

Ce type de matériaux est donc capable de confiner doublement les produits de fissions dans sa structure.

CHAPITRE III COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS DU VERRE PHOSPHATE ET DU COMPOSITE VERRE PHOSPHATE-FER

III.1. Comparaison des propriétés physiques, mécaniques et microstructurales

Le tableau 16 donne un récapitulatif des principales propriétés des VP+DR ainsi que celles des composites verre-fer.

La densité d'Archimède du verre chargé de déchets VF+RD est de 3.178, alors que celle du VP est de 2.888.

La densité des matériaux verre-fer est la meilleure pour le matériau contenant 30% de Fe, soit de 3.003 et 2.909, pour la calcination à 550 et 590°C, respectivement. Elle augmente progressivement par l'ajout de Fe₂O₃.

La densité géométrique du verre phosphate est de 2.020.

Le volume molaire V_m du verre diminue lorsqu'on le charge de DR, ce qui signifie que le verre se densifie lorsqu'on le charge de DR. Il en est de même pour le volume molaire oxygène, montrant que le degré de polymérisation du réseau augmente et celui des oxygènes pontants diminue. Dans l'ensemble, les résultats obtenus se rapprochent des valeurs trouvées dans la littérature.

La dureté du VP est de 419 HV et celle du verre chargé VP+DR de 502 HV. Comme pour la densité, la micro-dureté croît avec la charge en déchets radioactifs, riches en fer.

Les VP et VP+DR sont amorphes. Ils ne contiennent pas de résidus cristallins. On observe cependant, des traces des phases de Rb₃(BP₂) et Na₂Al₂As₃ dans le verre chargé de déchets.

L'analyse FTIR montre qu'après chargement du verre en DR, on observe la polymérisation du verre par ajout de cations, et une diminution relative des groupes Q¹, Q⁰ et Q², avec conversion des Q⁰ en Q³. On a polymérisation du verre avec des chaînes phosphates plus courtes.

Lorsque l'on passe aux composites verres-fer, l'analyse FTIR montre une diminution de la structure à dominante de groupes phosphoriques du verre, qui est masquée par la mise en évidence des structures des phosphates cristallins.

L'analyse ATD des verres montre que le verre présentement étudié peut-être recommandé pour le stockage des DR, car sa température de transition vitreuse (580°C) est supérieure à 500°C, qui est la température d'un colis chaud lors de son stockage.

Les critères de stabilité thermique montrent un verre stable thermiquement.

L'analyse Raman et ATD n'a pu être réalisée sur les matériaux composites, faute de moyens.

III.2. Comparaison des propriétés de durabilité chimique du verre phosphate et du composite verre phosphate-fer.

III.2.1. Durabilité chimique du verre phosphate

III.2.1.1. Mode opératoire

L'expérience de lixiviation de notre étude a été réalisée par le test MCC2, en mode statique dans un milieu fermé, sombre, et non agité.

Tableau 16 : Comparaison des propriétés du verre phosphate VP+DR et des composites verre-fer contenant 30% de fer, calcinés à 550 et 590°C.

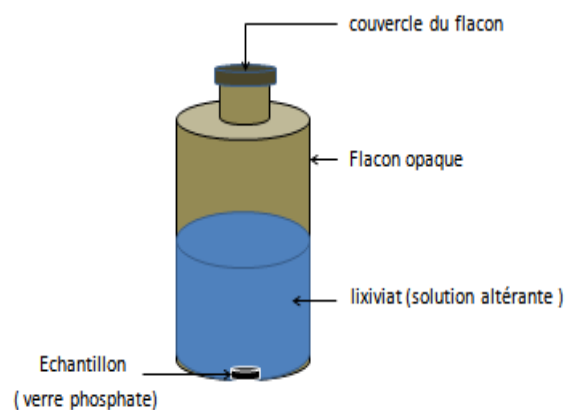
Matériau	VP	VP+DR	Verre-30%fer – 550°C	Verre-30%fer – 590°C
Propriétés				
ρ_A	2.888	3.178		
ρ_g	2.020	2.750	3.003	2.909
V_m (cm ³ /mol)	42.635	39.122		
V_m^O (cm ³ /mol)	11.614	11.790		
Microdureté (HV)	419	502		
Structure cristalline	Amorphes.	Traces de Rb ₃ (BP ₂) et Na ₂ Al ₂ As ₃ .	Des phases phosphates, de structures apatite	
Observation au MEB	Structure homogène	Quelques cristallites		
FTIR	<p>Les vibrations d'absorption : des unités [BO₄], des groupes PO₄³⁻ (Q⁰) du verre</p> <p>Après chargement du verre en DR :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Polymérisation par ajout de cations. -Liaisons Al-O-P et Fe-O-P incorporent les oxydes de DR. -Diminution relative des groupes Q¹, Q⁰ et Q². -Conversion des Q⁰ en Q³. -Teneur en oxygènes NBO diminue. -Chaînes phosphates plus courtes. 		Structure à dominante de groupes phosphoriques du verre faible. Mise en évidence des structures des phosphates cristallins.	
T _g (°C)	623.48	580.04		
T _c (°C)	766.34	679.26		
T _f (°C)	932.75	929.43		
K _H ±10 ⁻³	0.86	0.41		
K _W ±10 ⁻³	0.15	0.11		
K _{LL} ±10 ⁻³	0.49	0.45		
Raman	<p>Liaison des unités Q⁰ avec Fe.</p> <p>Flexion des polyèdres phosphate.</p> <p>Flexion et torsion des polyèdres FeO et les groupes (P₂O₇)⁺, caractéristiques d'une structure à dominante Q¹.</p> <p>- Elongation asymétrique des BO du métaphosphate.</p> <p>Elongations symétriques de P-O et asymétriques des NBO de O-P-O de Q².</p>	<p>Elongation symétrique des O-P-O des groupes Q¹.</p> <p>Augmentation des unités Q¹.</p> <p>Liaisons P-O-P transformées en P-O-M où M est un élément de DR.</p> <p>Conversion d'un certain nombre d'unités Q¹ en Q².</p> <p>Diminution de la dépolymérisation des chaînes phosphatés.</p>		
Mössbauer	- Concentration de Fe ³⁺ plus élevés que celle de Fe ²⁺ .	- Concentration de Fe ³⁺ plus élevés que celle de Fe ²⁺ . - Un peu plus de Fe ²⁺ .		

Les échantillons, de forme connue (cylindrique ou parallélépipédique) sont placés dans des solutions de pH différents : l'une acide (HNO_3 1N) et l'autre basique (NH_4OH 1N) dans des flacons opaques en verre sombre, préalablement rincés à l'eau distillée (figure 44). Les flacons bien fermés, sont placés dans une étuve à 90°C . Selon la norme employée, des prélèvements de 1 mL de lixiviats sont effectués à : 3, 7, 14, 28 et 36 jours. Après prélèvement un volume équivalent de lixiviant est rajouté dans les flacons afin de garder un rapport Surface/Volume (S/V) constant. Le volume de liquide dans lequel est immergé la pastille est déterminé en considérant un rapport $S/V = 1/30$. Ce dernier est un paramètre important du test. S est la surface effectivement en contact avec l'eau et V le volume de liquide.

Les prélèvements sont filtrés et dilués avec de l'eau distillée pour obtenir un volume suffisant pour l'analyse élémentaire. Les concentrations finales mesurées seront ajustées à la concentration avant dilution.

Les lixiviats sont analysés par spectrométrie d'induction plasma ICP-OES. Les éléments dosés dans les échantillons sont : Mo, As, Al, Na, P et Mg.

A partir de ces solutions mères, une série de solutions aqueuses à différents degrés de dilutions a été préparée avec des concentrations de 10, 20, 50, 80 et 100 ppm (mg/L).



a. Lixiviation statique du verre phosphate en milieu fermé non agité.

b. Représentation schématique du protocole de lixiviation

Figure 44 : Lixiviation des verres par le test MCC2

b) Etablissement des courbes d'étalonnage par ICP-OES :

Les courbes d'étalonnage donnant l'intensité mesurée (I) en fonction de la concentration C ($I=f(C)$), de chaque élément Mo, As, Al, Na, P et Mg sont calculées par le logiciel LabView de l'équipement. Elles suivent une relation linéaire avec une bonne approximation dans l'intervalle de concentrations choisi. Elles sont données aux figures 45 à 50. Les relations mathématiques $I=f(C)$ sont données au tableau 17.

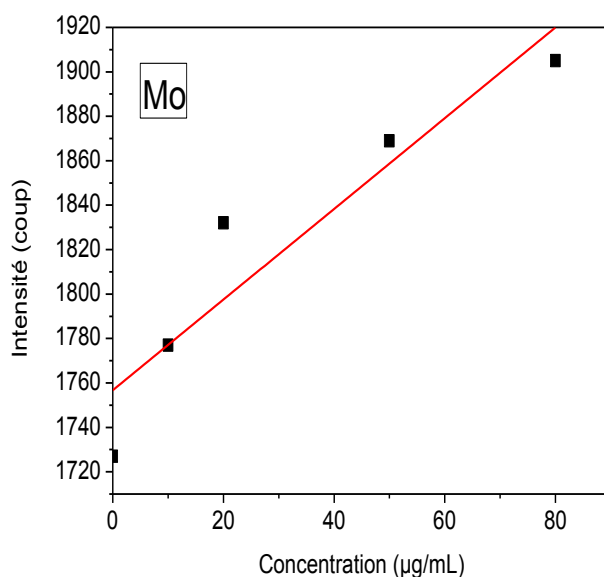


Figure 45 : Courbe de calibration ICP-OES du Mo.

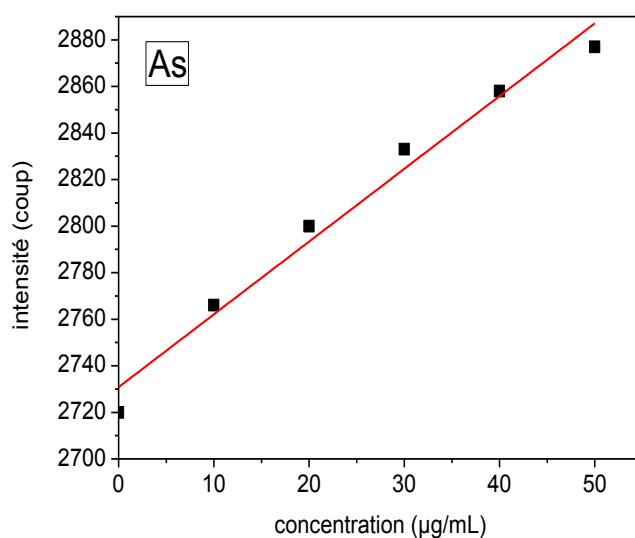


Figure 46 : Courbe de calibration ICP-OES de l'As.

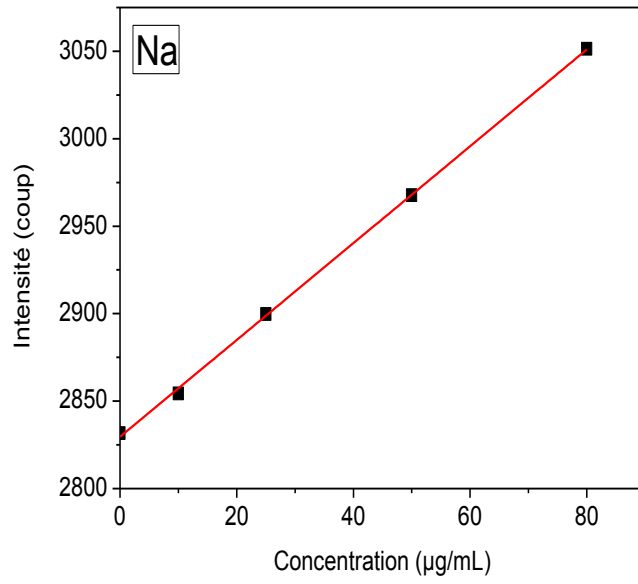


Figure 47 : Courbe de calibration ICP-OES du Na

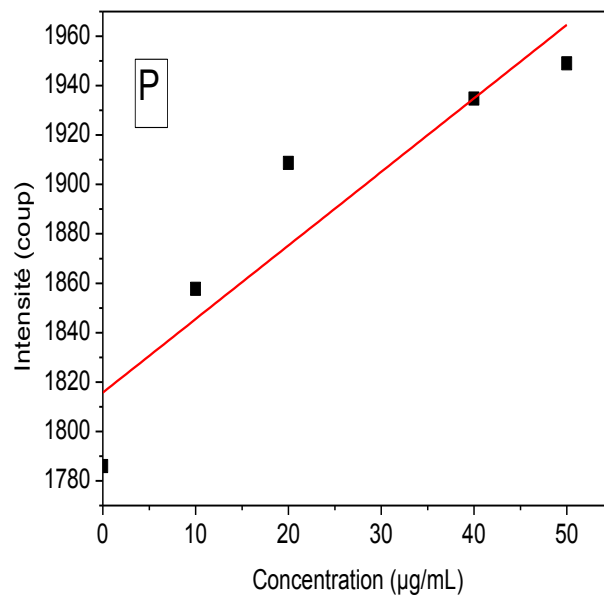


Figure 47 : Courbe de calibration ICP-OES de l'Al.

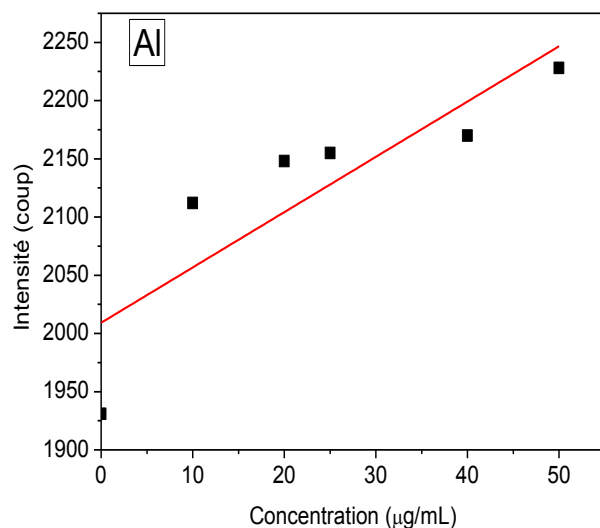


Figure 48 : Courbe de calibration ICP-OES du P.

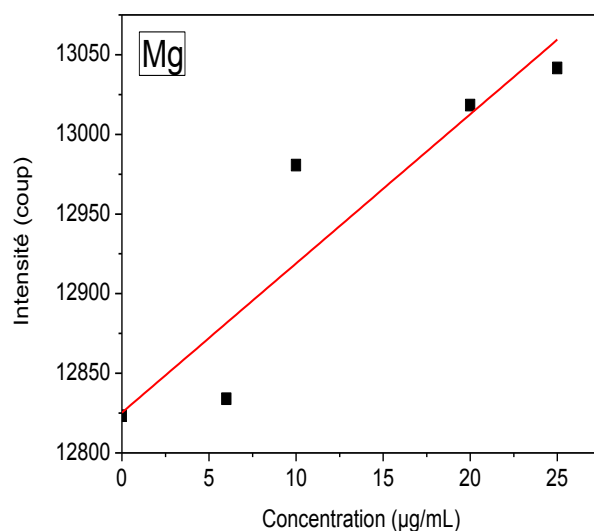


Figure 49 : Courbe de calibration ICP-OES du Mg.

Tableau 17 : Relation mathématiques de l'intensité du signal (I) en fonction de la concentration élémentaire mesurée C (µg/mL=ppm) par ICP-OES.

Elément	Relations $I = f(C)$	Coefficient de corrélation R^2	Déviations standard
Mo	$I = 2,0420 C + 1757$	0.8815	0.8419
As	$I = 3,1257 C + 2731$	0.9797	0.9746
Al	$I = 4,7506 C + 2009$	0.7488	0.6861
Na	$I = 2,7680 C + 2830$	0.9996	0.9994
P	$I = 2,9783 C + 1816$	0.8644	0.8192
Mg	$I = 9,3669 C + 12825$	0.8507	0.8009

III.2.1.3. Résultats et discussions

a) Calcul de la concentration élémentaire des lixiviats en fonction du temps

Les lixiviats sont analysés par spectroscopie d'induction plasma ICP-OES au moyen d'un équipement Jobin Yvon JY32.

Pour chaque échantillon prélevé, on mesure les concentrations pour chaque élément analysé à partir des coups mesurés à chaque fois, qui sont introduits dans la relation $I = f(C)$.

Les résultats calculés de l'évolution de la concentration C en fonction du temps (t), pour Mo, As, Al, Na, P et Mg sont donnés aux tableaux 18 et 19. Les courbes correspondantes sont données aux figures 51 et 52.

Tableau 18 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m^3) en fonction du temps en As, Na et P pour le verre phosphate non chargé de DR (VP).

Élément	As		Na		P	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
t (j)						
0	0	0	0	0	0	0
3	350.55	345.45	---*	119.46	---	273.30
7	499.05	489.45	---	1086.3	---	172.65
14	292.95	571.05	381.9	761.25	21.56	112.20
28	154.95	405.60	166.20	604.35	---	81.00
36	184.05	307.05	109.05	463.20	---	72.90

---* : Inferieur à limite de détection <2ppm.

Tableau 19 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m^3) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate chargé de déchets (VP+DR).

Elément	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
t (j)												
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	471.000	661.65	901.65	810.6	147.601	541.65	2554.50	1460.10	---	---	---	---
7	602.85	757.20	1031.10	858.6	239.85	131.70	3523.50	1465.50	---	21.55	---	103.56
14	867.30	749.85	1371.40	1026.3	319.20	---*	2982.00	1454.55	197.85	499.95	---	39.49
28	460.50	576.405	823.65	761.4	2263.50	1210.00	227.00	35.10	151.80	158.25	---	45.15
36	388.65	468.60	717.60	557.6	2075.10	1231.00	189.60	32.55	112.10	156.30	---	555.00

---* : Inferieur à limite de détection <2ppm.

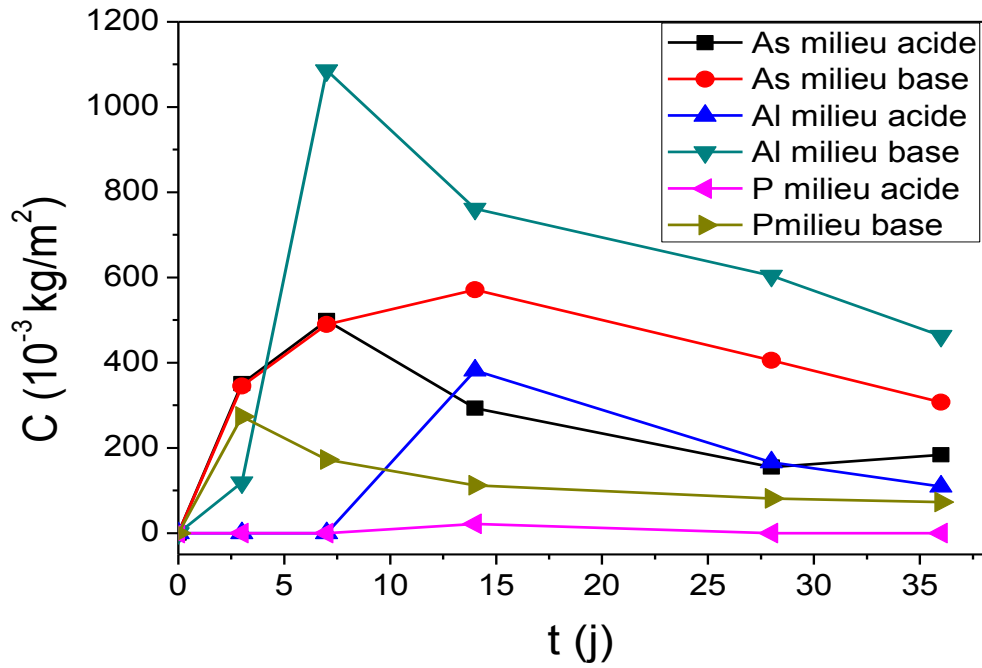


Figure 50 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre non chargé de déchets VP.

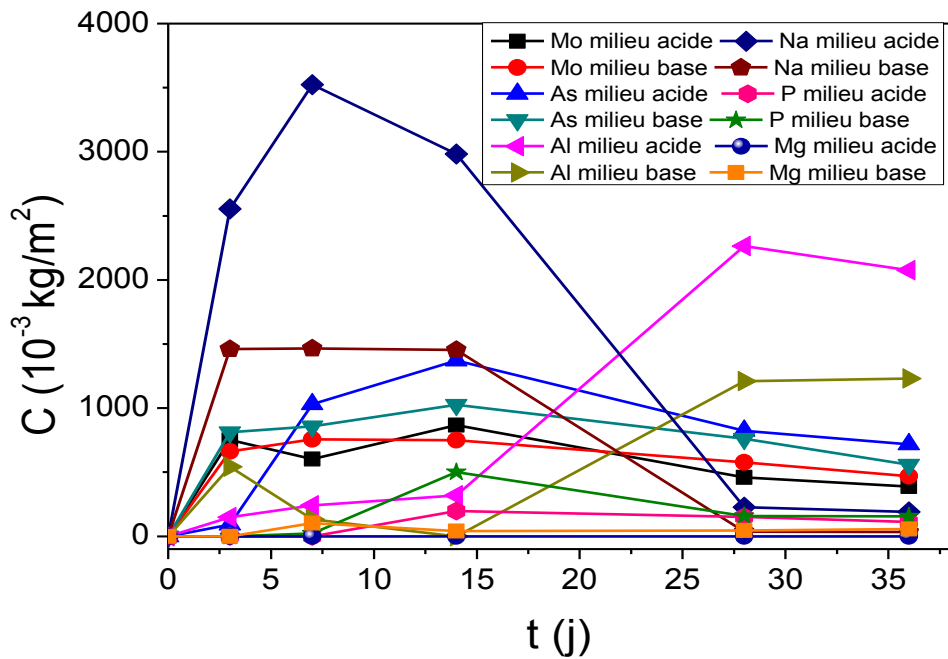


Figure 51 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre chargé de déchets (VP+DR).

Dans le verre pur, c'est le phosphore et l'arsenic qui sont le plus solubilisés, surtout en milieu basique. Le maximum extrait est au 14^e jour. En fin de test, on a un maximum de $307.05 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ d'As et $72.90 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ de P, en milieu basique.

Pour le verre chargé de DR c'est l'aluminium et l'arsenic, qui sont le plus solubilisés, surtout en milieu acide. Ce qui montre l'influence négative de l'acidité devant la diversité des cations contenus dans le verre. Les maximums sont au 28^e jour, montrant la lenteur du processus de lixiviation. On atteint en fin de test, $717.60 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ d'As et $2075.10 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ d'Al en milieu acide. Le phosphore, élément principal du verre et le sodium sont les moins dissous comparés aux autres éléments, montrant que le verre chargé est relativement stable chimiquement que le verre pur.

Cependant, lorsqu'on charge le verre de déchets, la dissolution de P augmente, indiquant que les forces de liaison P-O dans les unités PO_6 du verre diminuent quand on ajoute les cations des déchets, ceci est dû à l'insertion de ces cations dans les réseaux vitreux.

Il faudra donc prendre des précautions dans les milieux de stockage naturels, qui sont souvent basiques.

Pour l'ensemble, le maximum de lixiviation est au 7^{eme} jour, puis les teneurs en P décroissent et se stabilisent indiquant que ce dernier se redépose à la surface des matériaux pour former une couche de passivation, qui empêche le matériau de se dissoudre après le 28^{eme} jour. Cette couche de passivation est appelée : gel des verres.

En milieu acide, et en fin de test, les concentrations en P sont nulles dans le verre pur puis passent à $112 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/m}^3$ dans le verre pur chargé de déchets radioactifs.

En milieu basique, et en fin de test la concentration en P est de $72.9 \cdot 10^{-3}$ et $156.3 \cdot 10^{-3}$ dans le verre, pur et chargé de DR, respectivement.

Le Mg qui est présent seulement dans le verre chargé de déchets radioactifs. Sa teneur en milieu acide est négligeable et en milieu basique elle atteint $55.5 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/m}^3$ au 36^{eme} jour.

b) Calcul de la perte de masse élémentaire des lixiviats en fonction du temps

A partir de la relation mathématique (7) du paragraphe II.4.7.4 de la partie théorique, et en utilisant les données regroupées au tableau 20, nous avons calculé la perte de masse élémentaire NL_i de Mo, As, Al, Na, P et Mg, pour le verre pur et chargé.

Les résultats de l'évolution de NL_i en fonction du temps pour les éléments analysés dans les verres VP et VP+DR sont donnés aux tableaux 21 et 22, pour le verre pur et chargé de déchets, respectivement. Les courbes de la perte de masse correspondantes sont données aux figures 53 et 54, respectivement.

De manière globale, l'évolution de la perte de masse suit celle de la concentration.

Pour le verre pur, c'est l'arsenic et le sodium qui sont le plus solubilisés dans les lixiviats, surtout en milieu basique. La perte de masse croît jusqu'au 7^e ou 14^e jour de lixiviation, en fonction du Ph, puis décroît et se stabilise.

Tableau 20 : Caractéristiques des verres utilisés au test MCC2 en milieux acide et basique.

Milieu	VP		VP+DR	
	Acide	Basique	Acide	Basique
m (g)	0.316	0.500	0.973	0.623
Φ (cm)			1.26	1.27
H (cm)			0.31	0.165
L (cm)	1.245	1.35		
l (cm)	0.610	0.6		
e (cm)	0.21	0.3		
S (cm ²)	1.539	1.980	2.473	1.924
V ₀ * (cm ³)	46.157	59.400	74.183	57.723
S/V ₀ (cm ⁻¹)	1/30			
Elément	Fi (%)			
Mo			1.37	
As	1.51		1.21	
Al			0.27	
Na	5.93		4.75	
P	24.88		19.90	
Mg			1.65	

* : Ce volume est celui du lixivat en contact avec le matériau

1 : Milieu acide. ; 2 : Milieu basique.

Tableau 21 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10⁻²kg/m²) en fonction du temps en As, Na et P pour le verre phosphate pur (VP), lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.

t (j)	As		Na		P	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
0	0	0	0	0	0	0
3	6.943	6,842	---*	0.604	---	0.330
7	9.884	9,693	---	5.491	---	0.208
14	5.802	11,309	1.930	3.848	0.026	0.135
28	3.069	8,033	0.840	3.055	---	0.098
36	3.645	6.081	0.551	2.341	---	0.088

Tableau 22 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2} kg/m²) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate chargé de déchets radioactifs (VP+DR) lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.

t (j)	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
Milieu	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	33.028	29.052	0.022	0.201	16.348	59.986	16.141	9.226	---	---	---	---
7	26.471	33.248	0.255	0.213	26.563	14.585	22.263	9.260	---	0.032	---	3.769
14	38.082	32.925	0.340	0.254	35.351	---*	18.842	9.191	0.298	0.754	---	1.437
28	20.220	25.311	0.204	0.188	250.676	134.010	1.434	0.222	0.229	0.239	---	1.643
36	17.065	20.576	0.178	0.138	229.812	136.335	1.198	0.206	0.169	0.236	---	2.020

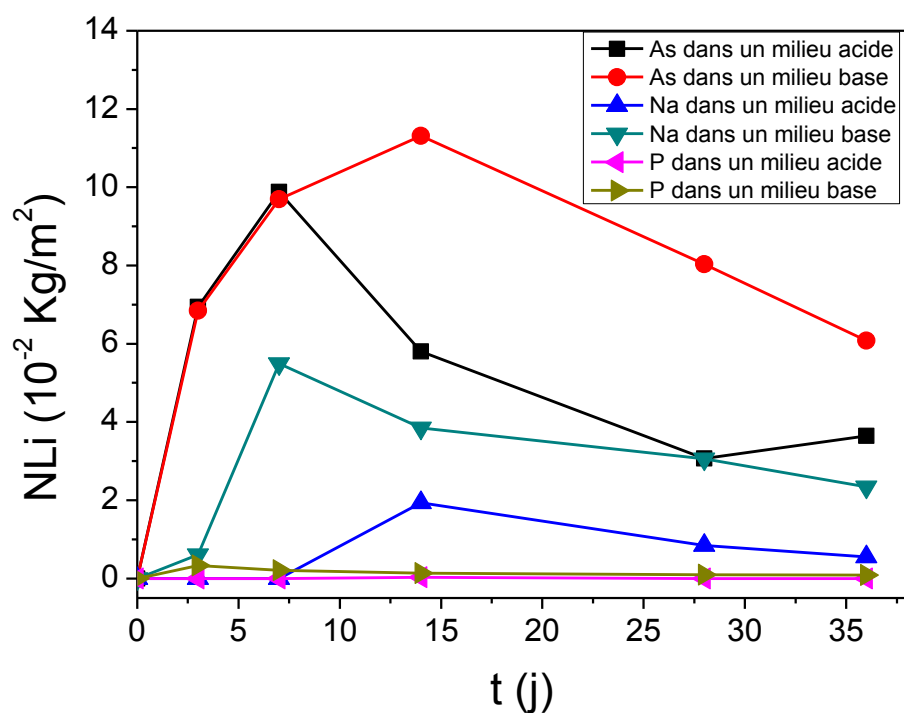


Figure 52 : Courbe de perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre VP.

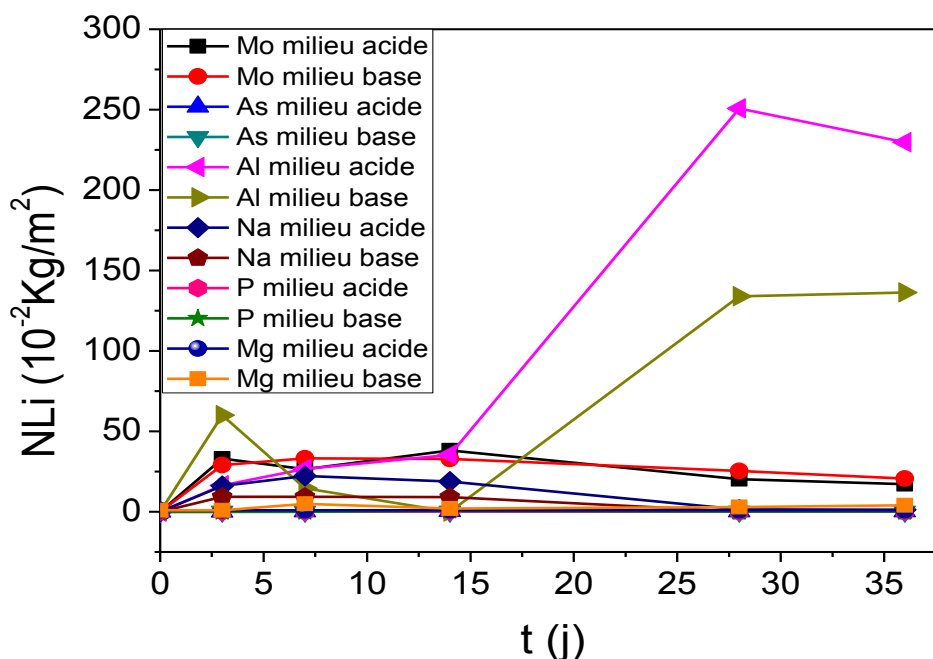


Figure 53 : Courbe de perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre VP+DR.

Pour l'arsenic, l'élément le plus solubilisé dans les lixiviats, sa concentration atteint au 36^e jour les valeurs de $3.645 \cdot 10^{-2}$ et $6.081 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$, pour le verre pur lixivié en milieu acide et basique, respectivement. Pour le verre chargé, elle baisse nettement. Elle est de $0.178 \cdot 10^{-2}$ et $0.138 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$, en milieu acide et basique, respectivement.

Ceci montrant que le chargement du verre stabilise la fixation de l'arsenic, élément toxique dans le verre.

Pour la perte de masse en sodium, elle est moins élevée que celle de l'arsenic. Elle atteint en fin de test (36^e jour), les valeurs de $0.551 \cdot 10^{-2}$ et $2.341 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$, pour le verre pur lixivié en milieu acide et basique, respectivement. Pour le verre chargé, elle est de $1.198 \cdot 10^{-2}$ et $0.206 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$, en milieu acide et basique, respectivement.

Pour le phosphore, élément principal du verre, les pertes de masse sont très faibles. En milieu acide, cet élément est indétectable dans les lixiviats pour le verre pur. En milieu basique, la valeur de NL_P est de $0.088 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$. Pour le verre chargé de DR, la perte de masse est de $0.169 \cdot 10^{-2}$ et $0.236 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$, en milieu acide et basique, respectivement.

La perte de masse en aluminium, élément des DR, les pertes de masse sont très élevées, comparées à celles des autres éléments. Au 36^e jour, elle atteint $229.812 \cdot 10^{-2}$ et $136.335 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^2$, en milieu acide et basique, respectivement.

c) Calcul du taux de lixiviation élémentaire moyen des lixiviats en fonction du temps

Nous avons calculé le taux de lixiviation élémentaire moyen τ_{moy} de Mo, As, Al, Na, P et Mg, à partir de la relation mathématique (8) du paragraphe II.4.7.4 de la partie théorique. Les résultats de l'évolution du taux de lixiviation en fonction du temps pour les éléments analysés sont donnés aux tableaux 23 et 24. Les courbes de vitesse de lixiviation correspondantes sont données aux figures 55 et 56.

Pour le verre pur, et pour les deux milieux de lixiviation, le taux de lixiviation élémentaire, qui exprime la vitesse de dissolution des matériaux décroît très rapidement en début de test puis se stabilise, à des valeurs très faible au-delà de 15 j de test.

Ceci indique que l'on a atteint l'équilibre de lixiviation. A ce moment, la quantité de matière qui se dissous est égale à celle qui se redépose sous forme d'une couche de passivation autour du matériau. Pour les verres, ce genre de couche est appelé gel des verres. La mise en évidence et la nature de cette couche de passivation nécessite des analyses poussées du matériau pour la mettre en évidence. Dans cette étude, nous n'avons pas étudié la couche de passivation et le gel du verre étudié, faute de temps et de moyens.

En milieu basique, les alcalins ont un taux de lixiviation le plus élevé, qui est de $63 \cdot 10^{-10}$ kg/m².s d'As et $23 \cdot 10^{-10}$ kg/m².s de Na. Ces valeurs sont cependant très basse montrant la fin de la lixiviation et la formation de la couche de passivation autour du verre.

La vitesse de dissolution du phosphore, élément principal du verre est nulle pour l'ensemble, ce qui indique que le verre est stable dans sa structure globale vis-à-vis de la lixiviation.

Pour le verre chargé de DR, pour Al et Mo les éléments les plus solubilisées dans les lixiviats, le taux de lixiviation en fin de test est comme suit :

- 10^{-8} kg/m².s et $0.15 \cdot 10^{-7}$ kg/m².s de Mo en milieu acide et basique respectivement.
- $0.67 \cdot 10^{-7}$ et $7 \cdot 10^{-9}$ kg/m².s d'Al en milieu acide et basique respectivement.

Ceci correspond à un pourcentage de matière extraite de $10.54 \cdot 10^{-8}$ et $25.55 \cdot 10^{-7}$ % de Mo, et de $13.91 \cdot 10^{-8}$ % et $10.05 \cdot 10^{-9}$ % d'Al en milieux acide et basique, respectivement.

Au regard de Al, l'élément le plus solubilisé en milieu acide, cette teneur est négligeable, montrant la stabilité du verre vis-à-vis de la lixiviation.

Peu de résultats existent dans la littérature sur la lixiviation du verre phosphate.

L. Montagne et al. [255] ont lixivié un verre phosphate, de composition chimique : $80\text{NaPO}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ en milieu acide de pH=6, à température ambiante dans des conditions statiques. Ils trouvent un taux de lixiviation de $1.67 \cdot 10^{-6}$ kg/m².s. Cette valeur est six fois plus grande que celle que nous avons obtenue ($0.25 \cdot 10^{-7}$ kg/m².s), indiquant que le verre phosphate de la présente étude est stable comparé à celui synthétisé par ces auteurs, surtout que nous avons employé une température élevée de lixiviation.

E. Metwalli et R. K. Brow [249] ont lixivié un verre phosphate, de composition chimique : $70\text{P}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}$ en milieu neutre, à 90°C, dans des conditions statiques. Ils trouvent un taux de lixiviation de $0.008 \cdot 10^{-7}$ kg/m².s. Cette valeur est inférieure aux valeurs de notre étude, aussi bien en milieu acide que basique. Ceci est probablement dû au milieu neutre

employé par ces auteurs, qui n'est pas agressif. Globalement, les valeurs ne sont pas très éloignées de nos valeurs.

A. Mogus-Milankovic et al. [256] ont lixivié un verre phosphate, de composition chimique : $60\text{P}_2\text{O}_5-30\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3$ en milieu neutre, à 90°C , dans des conditions statiques. Ils trouvent un taux de lixiviation de $3.33 \cdot 10^{-7} \text{ kg/m}^2\text{s}$. Cette valeur est plus élevée que celles que nous avons obtenu dans la présente étude, aussi bien en milieu acide ($0.25 \cdot 10^{-7} \text{ kg/m}^2\text{s}$) qu'en milieu basique ($0.07 \cdot 10^{-7} \text{ kg/m}^2\text{s}$), indiquant que le verre phosphate de la présente étude a une meilleure durabilité chimique que ceux décrits dans la littérature.

Il semble donc que l'objectif d'obtenir un verre phosphate plus durable chimiquement, que les verres phosphates déjà étudiés est atteint.

La présence d'un oxyde alcalin dans un verre phosphate fait chuter sa durabilité chimique, alors qu'un oxyde alcalino-terreux la favorise [73].

Ces auteurs rapportent que les verres phosphates de compositions simples sont très vulnérables. Leur résistance à la corrosion n'évolue que très faiblement avec la condensation. Certes une amélioration apparaît dans la série polyphosphate → métaphosphate → ultraphosphate attribuée à la présence des atomes de phosphore en site Q^3 ralentissant l'étape de diffusion de l'eau par effet stérique.

III.2.2. Durabilité chimique des composites verre-fer

III.2.2.1. Mode opératoire :

Les composites contenant 10, 20 et 30% ont été lixiviés par le tests MCC2, en utilisant le même protocole que celui décrit au paragraphe III.2 du chapitre III.

III.2.2.2. Résultats et discussions :

a) Calcul de la concentration élémentaire des lixiviats en fonction du temps :

Les lixiviats sont analysés par spectroscopie d'induction plasma ICP-OES au moyen d'un équipement Jobin Yvon JY32.

Pour chaque échantillon prélevé, on mesure les concentrations pour chaque élément analysé à partir des coups mesurés à chaque fois, qui sont introduits dans la relation $I = f(C)$.

Les résultats calculés de l'évolution de la concentration C en fonction du temps (t), pour Mo, As, Al, Na, P et Mg sont donnés aux tableaux 25 à 27, pour les matériaux contenant de 10 à 30 % de fer, respectivement. Les courbes correspondantes sont données aux figures 57 à 59, pour les matériaux contenant de 10 à 30 % de fer, respectivement.

Tableau 23 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m².s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate pur VP.

t (j)	As		Na		P	
Milieu	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
0	0	0	0	0	0	0
3	2.678	2.639	---*	0.233	---	0.127
7	0.486	0.472	---	0.808	---	0.020
14	0.337	0.134	0.160	0.136	0.002	0.006
28	0.113	0.135	0.045	0.033	0.001	0.002
36	0.019	0.063	0.009	0.023	---	---

Tableau 24 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m².s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le verre phosphate chargé de déchets radioactifs VP+DR.

t (j)	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
Milieu	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	12.74	11.21	0.01	0.08	6.31	23.14	6.23	3.56	---	---	---	---
7	1.08	0.69	0.04	---	1.69	7.51	1.01	0.01	---	0.01	---	0.62
14	0.96	0.03	0.01	---	0.73	1.21	0.28	0.01	0.02	0.06	---	0.19
28	0.74	0.31	0.01	---	8.90	5.54	0.72	0.37	---	0.02	---	0.01
36	0.10	0.15	---*	---	0.67	0.07	0.01	---	---	---	---	0.01

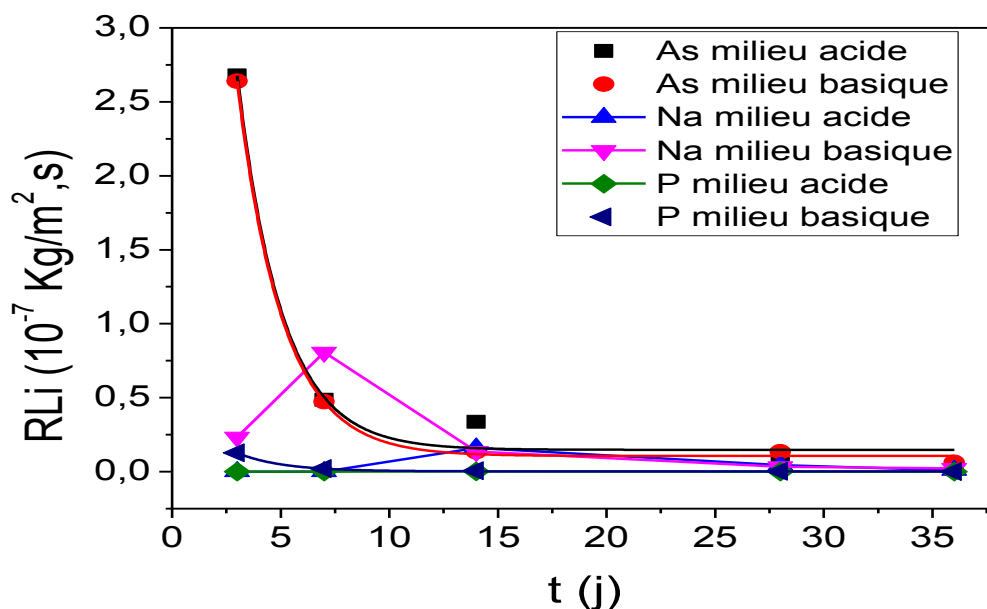


Figure 54 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre pur VP.

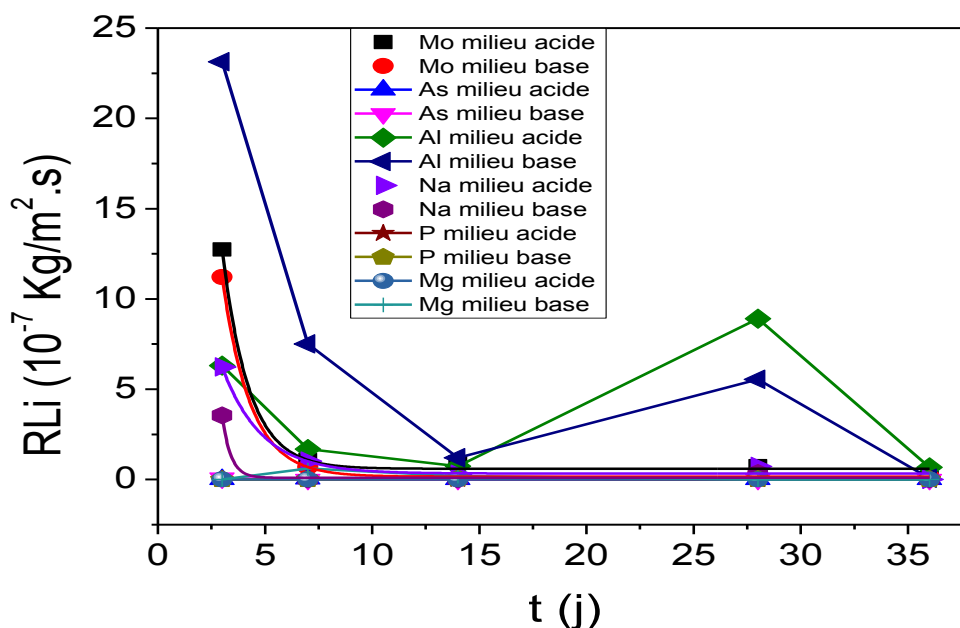


Figure 55 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le verre chargé de déchets radioactifs VP+DR.

Tableau 25 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m^3) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-10 % fer).

Elément	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
t (j)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	514.80	514.80	1174.95	1107.75	439.95	---	2662.50	1758.00	71.91	374.10	---	39.50
7	786.60	786.60	1433.70	882.60	315.30	---	2944.50	2007.00	273.3	424.50	---	7.46
14	669.00	669.00	1467.30	1026.30	160.35	---	3297.00	1536.00	172.65	223.05	---	39.50
28	453.00	517.20	1360.50	633.15	3027.00	1455.00	145.05	---	107.55	151.50	---	22.05
36	415.05	490.95	1384.05	619.20	3058.50	1420.50	145.50	---	63.45	157.50	---	18.15

---* : Inférieure a la limite de détection <2ppm.

Tableau 26 : Évolution de la concentration (10^{-3} kg/m^3) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-20 % fer).

Elément	Mo	As	Al	Na	P	Mg
t (j)	Acide	Acide	Acide	Acide	Acide	Acide
0	0	0	0	0	0	0
3	37.35	1002.3	446.4	4141.5	122.28	---
7	749.85	1337.85	223.95	4417.5	122.28	---
14	793.95	1549.5	395.55	3741	81.99	---
28	611.1	1363.5	331.2	3541.5	55.05	---
36	532.35	1324.05	325.5	3462	46.05	---

---* : Inférieure a la limite de détection <2ppm.

Tableau 27 : Évolution de la concentration (10^{-3}kg/m^3) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-30 % fer).

Elément	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	837.90	1280.40	1208.40	344.70	20.48	3502.50	1519.50	107.18	152.55	837.90	---*	---
7	1080.30	1347.45	750.60	510.00	160.35	4662.00	1487.10	157.50	122.28	1080.30	---	---
14	757.20	1539.00	1294.80	649.80	306.60	4824.00	2440.50	71.91	374.10	757.20	---	---
28	711.15	615.75	1354.05	1080.6	534.15	229.65	4618.5	2110.5	55.5	305.7	---	---
36	586.35	582.15	1346.85	1009.05	484.05	216	4206	2031	34.05	277.05	---	---

---* : Inferieure a la limite de détection <2ppm.

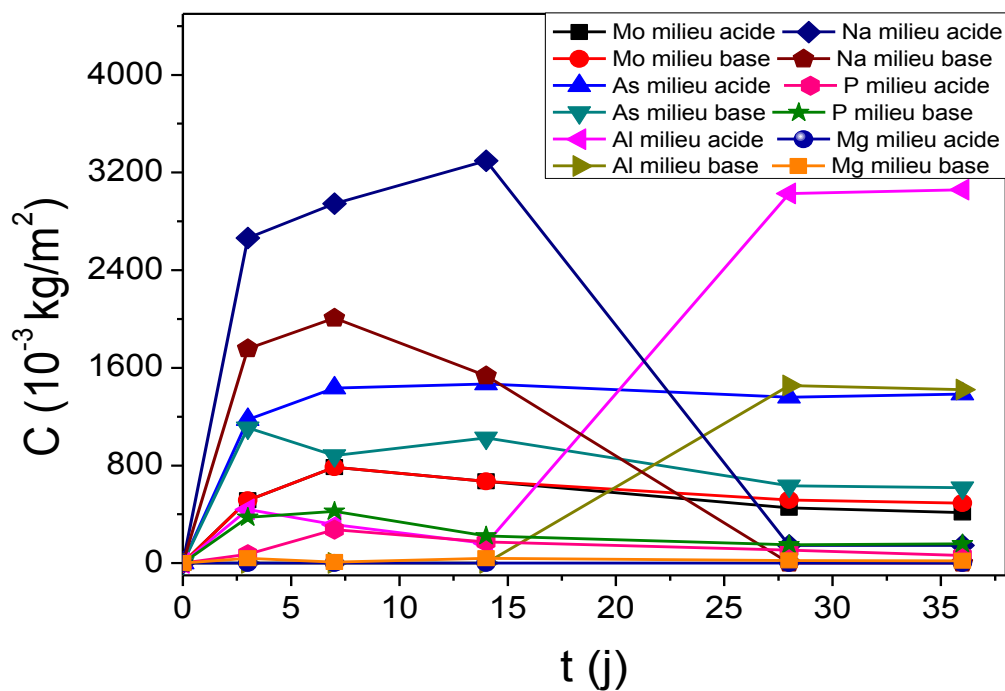


Figure 56 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-10% de Fe.

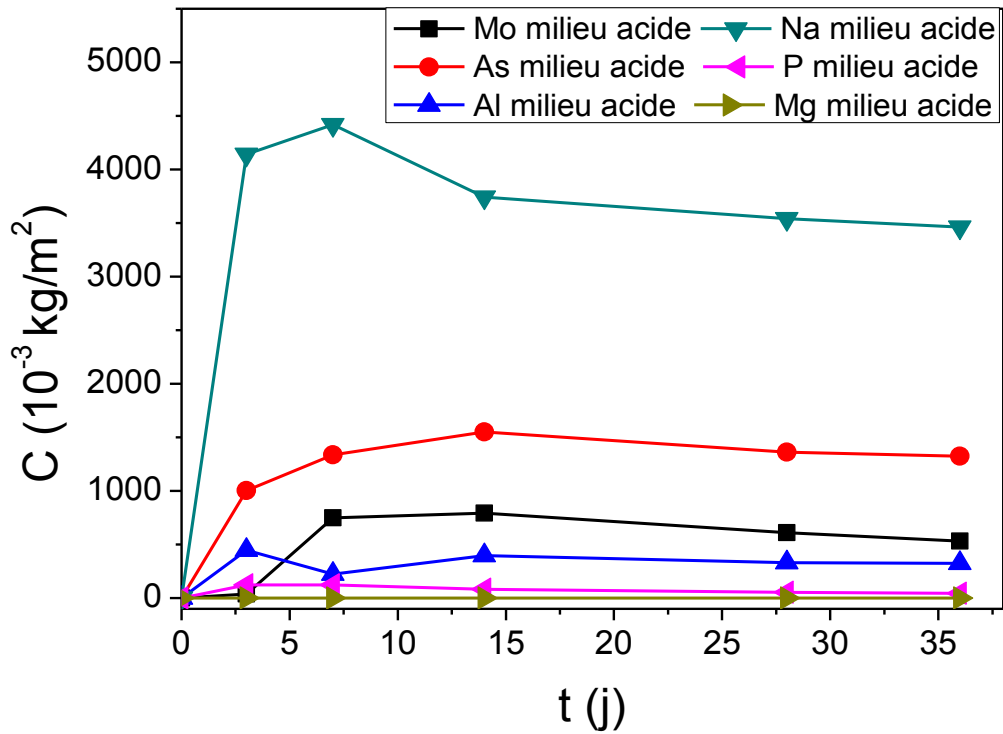


Figure 57 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-20% de Fe.

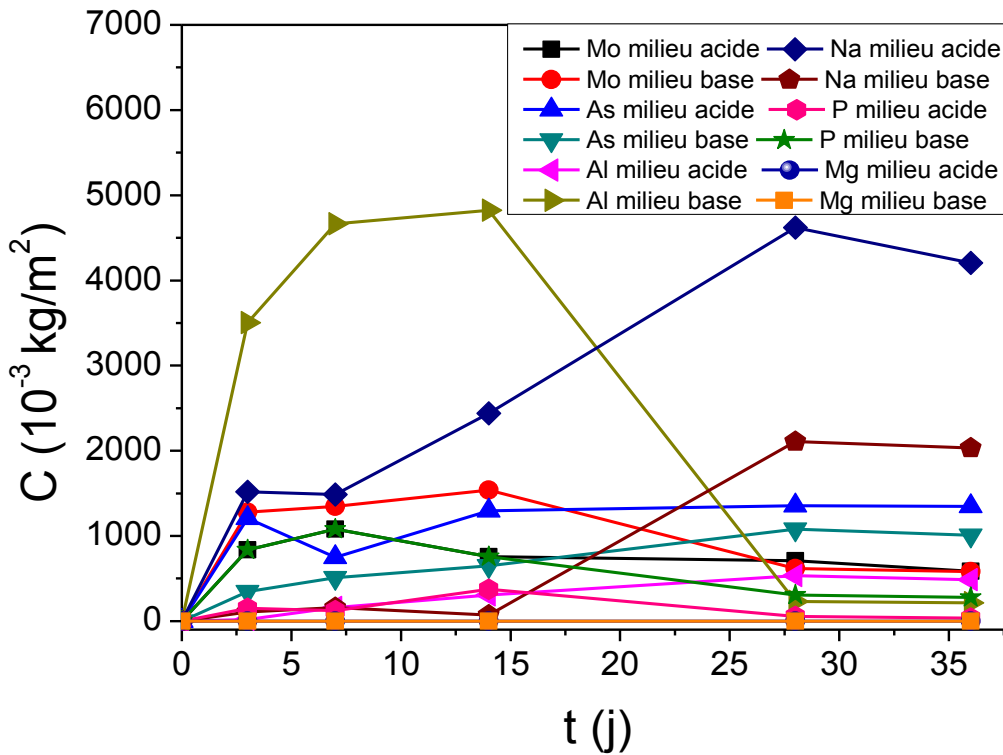


Figure 58 : Évolution de la concentration élémentaire en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-30% de Fe.

Nous constatons de façon générale pour l'ensemble des matériaux que ce sont les éléments alcalins qui sont très solubilisés aussi bien dans un milieu acide que basique. Les teneurs de ces éléments sont plus élevées en milieu acide.

Dans ce dernier milieu, As passe de 1384.05 kg/m³ à 1324.05 kg/m³ à 1346.8 kg/m³ dans les composites de 10, 20 et 30 % de fer. Le fer exerçant une très légère barrière à sa dissolution.

Pour le composite à 10% de fer, c'est Al l'élément le plus solubilisé, surtout en milieu basique, où il atteint 3058.50 kg/m³, et sa dissolution ne ralentit pas en fin de test. Pour l'élément aluminium (Al), le fait d'enrober le matériau de Fe₂O₃ diminue la dissolution d'Al dans les lixiviats. Pour l'ensemble, l'Al se dissout plus en milieu acide qu'en milieu basique. Pour le verre chargé de déchets radioactifs et le verre enrobé de 20% de Fe, la teneur en Al dépasse les teneurs en As et Na. L'Al est un élément important dans les déchets, et il est fortement dissous.

On constate que plus on rajoute du fer, plus on ralentit la dissolution de Al.

Pour les teneurs à 20 et 30% de fer, c'est le Na qui est le plus solubilisé, et atteint en fin de test 3462.00 et 4206.0 kg/m³ pour les composites à 20 et 30 % de fer.

Vient ensuite le Mo, qui est solubilisé plus que dans le verre pur, surtout en milieu acide où il passe de 415,05 à 532.35 à 586.35 kg/m³, pour les teneurs allant de 10 à 20 puis à 30 % de fer.

On en conclut que le fer ajouté aux matériaux n'améliore pas la durabilité chimique des matériaux.

On observe un retard de lixiviation pour As. Ce retard de lixiviation est dû au fait que l'As n'est plus à la surface du matériau en présence de Fe₂O₃ car en générale les alcalins et les alcalinoterreux sont concentrés à la surface du verre. Il semble que le dopage des matériaux avec Fe₂O₃, qui renforce les propriétés mécaniques du matériau est néfaste pour sa durabilité chimique, car la teneur en alcalins augmente dans le lixiviat lorsqu'on ajoute Fe₂O₃ dans le matériau.

b) Calcul de la perte de masse élémentaire des lixiviats en fonction du temps

A partir de la relation mathématique (7) du paragraphe II.4.7.4 de la partie théorique, et en utilisant les données regroupées au tableau 28, nous avons calculé la perte de masse élémentaire NL_i de Mo, As, Al, Na, P et Mg, pour les composites contenant 10, 20 et 30 % de fer, respectivement.

Les résultats de l'évolution de NL_i en fonction du temps pour les éléments analysés dans pour les composites contenant 10, 20 et 30 % de fer, sont donnés aux tableaux 29 à 31, respectivement. Les courbes de la perte de masse correspondantes sont données aux figures 60 à 62, respectivement.

De manière globale, l'évolution de la perte de masse suit celle de la concentration.

Tableau 28: Caractéristiques des composites verre-fer utilisés au test MCC2 en milieux acide et basique.

	verre-10 % Fe ₂ O ₃		verre-20 % Fe ₂ O ₃	verre-30 % Fe ₂ O ₃	
Milieu	Acide	Basique	Acide	Acide	Basique
m (g)	2.371	1.081	1.928	0.969	1.058
Φ (cm)	1.615	1.63	1.62		
H (cm)	0.45	0.38	0.475		
L (cm)				1.68	1.68
l (cm)				0.83	0.83
e (cm)				0.345	0.33
S (cm ²)	2.165	4.031	4.476	3.126	3.051
V ₀ * (cm ³)	64.942	120.917	134.292	93.789	91.530
S/V ₀ (cm ⁻¹)	1/30				
Élément	Fi (%)		Fi (%)	Fi (%)	
Mo	0.61		0.55	0.48	
As	1.09		1.28	0.85	
Al	0.24		0.22	0.19	
Na	4.27		3.80	3.32	
P	17.91		15.92	13.93	
Mg	0.74		0.66	0.58	

* : Ce volume est celui du lixivat en contact avec le matériau

1 : Milieu acide. ; 2 : Milieu basique.

Tableau 29 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10⁻² kg/m²) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite verre-10 % Fer, lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.

t (j)	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
Milieu	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	25.116	25.116	32.319	30.470	3.089	---	327.627	216.326	0.120	0.627	---	1.597
7	38.377	38.377	39.436	24.277	2.214	0.000	362.328	246.966	0.458	0.711	---	0.302
14	32.639	32.639	40.360	28.230	1.126	0.000	405.704	189.009	0.289	0.374	---	1.597
28	22.101	25.233	37.423	17.416	21.251	10.215	17.849	---	0.180	0.254	---	0.892
36	20.249	23.952	38.070	17.032	21.473	9.973	17.904	---	0.106	0.264	---	0.734

Tableau 30 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2}kg/m^2) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite verre-20 % Fer, lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.

t (j)	Mo	As	Al	Na	P	Mg
Milieu	Acide	Acide	Acide	Acide	Acide	Acide
3	2.050	31.016	61.797	32.710	0.230	---*
7	41.157	41.400	31.002	34.890	0.230	---
14	43.577	47.949	54.758	29.547	0.154	---
28	33.541	42.193	45.849	27.971	0.104	---
36	29.219	40.973	45.060	27.343	0.087	---

Tableau 31 : Évolution de la perte de masse élémentaire (10^{-2}kg/m^2) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite verre-30 % Fer, lixivié par le test MCC2, en milieux acide et basique.

t (j)	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
3	52.559	80.316	42.736	12.190	3.240	554.132	13.716	0.967	0.329	1.804	---*	---
7	67.764	84.522	26.545	18.036	25.369	737.577	13.423	1.422	0.263	2.326	---	---
14	47.497	96.537	45.791	22.981	48.507	763.07	22.029	0.649	0.806	1.631	---	---
28	44.609	38.624	47.887	38.216	84.508	36.333	41.689	19.050	0.120	0.658	---	---
36	36.780	36.517	47.632	35.686	76.582	34.173	37.965	18.333	0.073	0.597	---	---

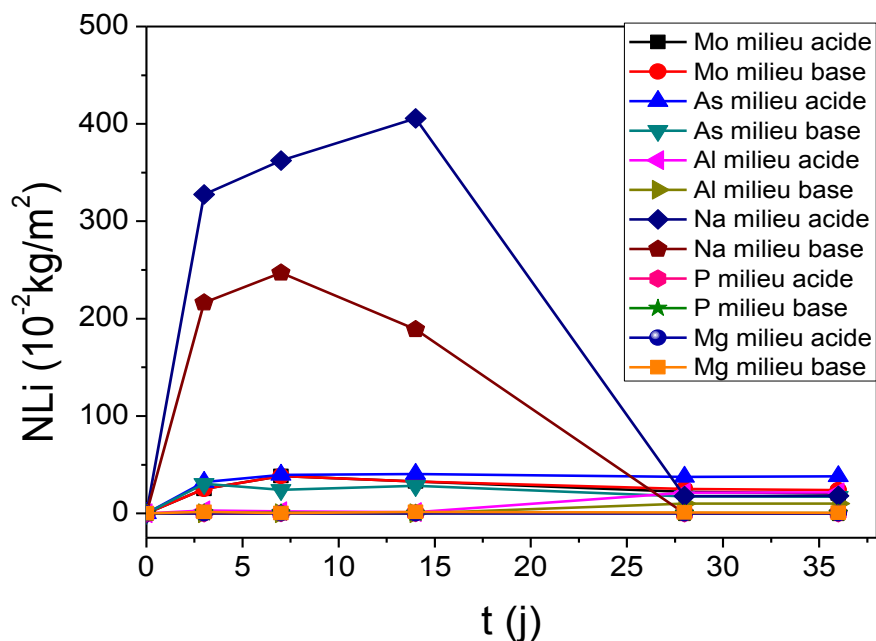


Figure 59 : Evolution de la perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-10% Fe.

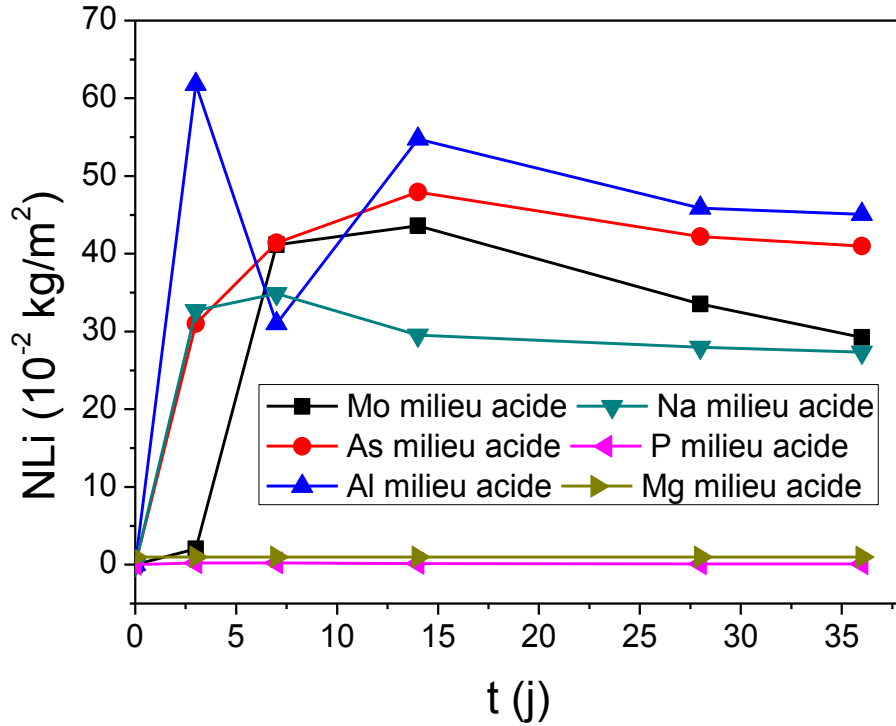


Figure 60 : Evolution de la perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-20%Fe.

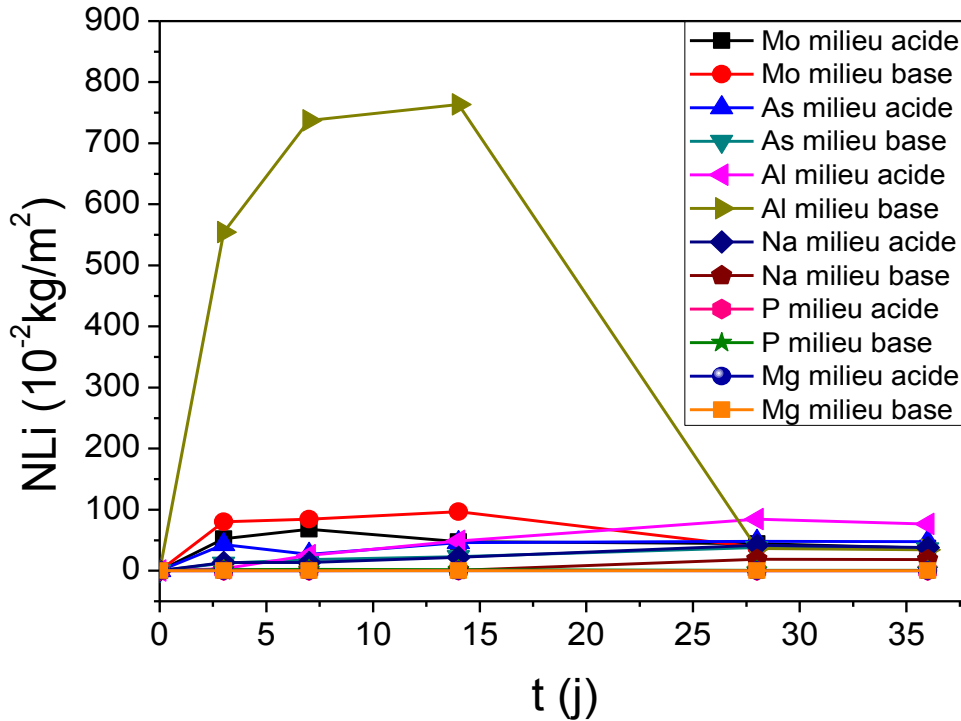


Figure 61 : Evolution de la perte de masse des éléments Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps dans le matériau verre-30% Fe.

L'évolution de la perte de masse élémentaire en fonction du temps suit celle des concentrations. De façon général, elles sont plus importantes en milieu acide comparées aux milieux basiques.

Pour le composite contenant le moins de fer (10%), c'est l'As qui est le plus lixivié, suivi par le Mo. Lorsqu'on augmente la teneur en fer à 20 puis à 30%, c'est Al le plus lixivié, suivi par les alcalins : As puis Na, vient le Mo en quatrième position.

Les quantités lixiviées croissent cependant lorsqu'on augmente la quantité de fer, ce dernier n'a de toute évidence pas renforcé la structure du matériau.

En milieu acide, la perte de masse de As passe de 0.3807 à 0.4097 à 0.4763 kg/m², pour les composites contenant 10, 20 et 30% de fer, respectivement. Celle du Mo passe de 0.2025 à 0.2922 à 0.3678 kg/m², pour les composites contenant 10, 20 et 30% de fer, respectivement. Et celle du Na passe de 0.1790 à 0.2734 à 0.3797 kg/m², pour les composites contenant 10, 20 et 30% de fer, respectivement.

On constate que plus en rajoute du fer, plus on ralentit le relâchement de Al, mais pas la quantité relarguée.

Le magnésium, contrairement à l'arsenic et le sodium est bien inséré dans la structure du verre.

Pour le phosphore, les pertes de masse sont très comparables à celles du verre, indiquant que l'enrobage du verre avec de l'oxyde de fer n'a pas d'effet positif sur la dissolution du verre.

Pour Mg et P, on constate le même phénomène avec des valeurs comparables entre elles, pour les matériaux contenant aussi bien 10, 20 ou 30% de Fe₂O₃.

Les pastilles dissoutes dans les lixiviats, après 36 jours de tests renforcent ce constat. La chaleur et le pH agressif (1 et 10) des milieux a également favorisée la dissolution du matériau.

c) Calcul du taux de lixiviation élémentaire des lixiviats en fonction du temps

A partir de la relation mathématique (8) du paragraphe II.4.7.4 de la partie théorique, nous avons calculé le taux de lixiviation élémentaire NR_i de Mo, As, Al, Na, P et Mg, pour les composites contenant 10, 20 et 30% de fer.

Les résultats de l'évolution de NR_i en fonction du temps pour les éléments analysés dans les matériaux sont donnés aux tableaux 32 à 34, pour les composites contenant 10, 20 et 30 % de fer, respectivement. Les courbes de vitesse correspondantes sont données aux figures 63 à 65, respectivement.

Tableau 32 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m².s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite (verre-10 % Fe).

t (j)	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	9.69	9.69	12.47	11.76	1.19	---	126.40	83.46	0.05	0.24	---	0.62
7	2.19	2.19	1.18	1.02	0.14	---	5.74	5.07	0.06	0.01	---	0.21
14	0.47	0.47	0.08	0.33	0.09	---	3.59	4.79	0.01	0.03	---	0.11
28	0.44	0.31	0.12	0.45	0.83	0.42	16.03	---	---	---	---	0.03
36	0.06	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	---	---	---	---	---	0.01

Tableau 33 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m².s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite : verre-20 % Fe.

t(j)	Mo	As	Al	Na	P	Mg
Milieu	Acide	Acide	Acide	Acide	Acide	Acide
0	0	0	0	0	0	0
3	0.79	11.97	23.84	12.62	0.09	---
7	6.47	1.72	5.09	0.36	---	---
14	0.20	0.54	1.96	0.44	0.01	---
28	0.41	0.24	0.37	0.07	---	---
36	0.14	0.04	0.03	0.02	---	---

Tableau 34 : Évolution du taux de lixiviation moyen (10^{-7} kg/m².s) en fonction du temps en Mo, As, Al, Na, P et Mg pour le matériau composite : verre-30 % Fe.

t (j)	Mo		As		Al		Na		P		Mg	
	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base	Acide	Base
3	20.28	30.99	16.49	4.70	1.25	213.79	5.29	0.37	0.13	0.70	---	---
7	2.51	0.70	2,68	0.97	3.66	30.33	0.05	0.08	0.01	0.09	---	---
14	1.68	0.99	1.59	0.41	1.91	2.12	0.71	0.06	0.04	0.06	---	---
28	0.12	2.39	0.09	0.63	1.49	30.05	0.81	0.76	0.03	0.04	---	---
36	0.25	0.07	0.01	0.08	0.25	0.07	0.12	0.02	---	---	---	---

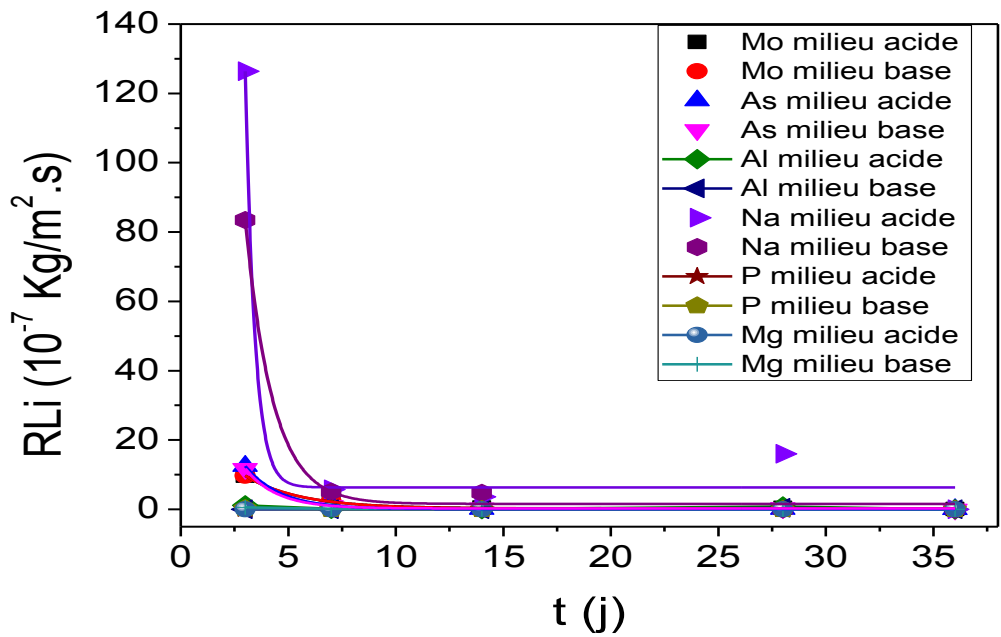


Figure 62 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps en milieu acide et basique dans le matériau verre- 10% Fe.

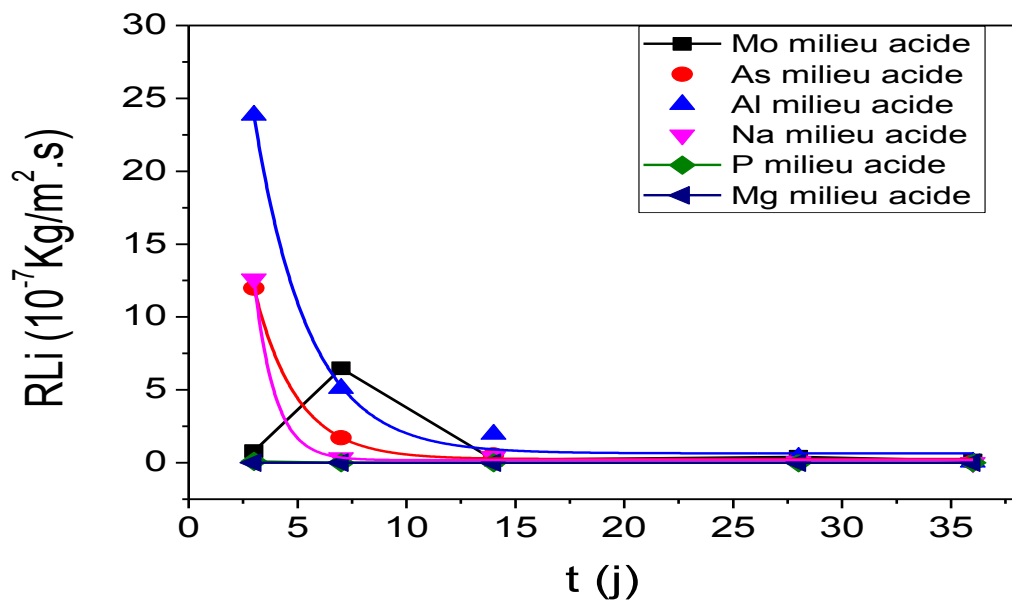


Figure 63 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps en milieu acide et basique dans le matériau verre-20%Fe.

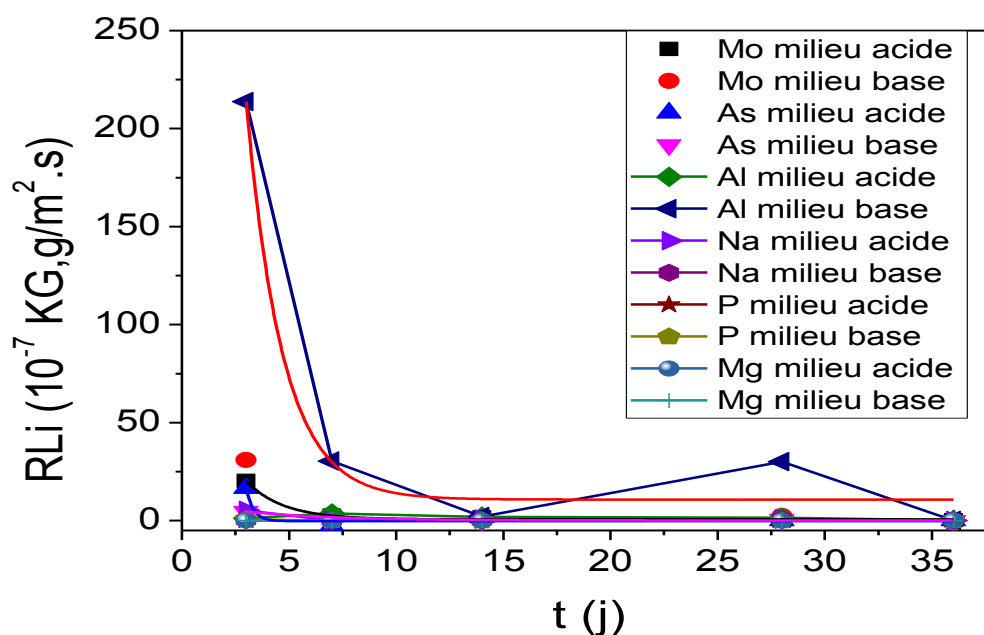


Figure 64 : Évolution du taux de lixiviation en Mo, As, Al, Na, P et Mg en fonction du temps en milieu acide et basique dans le matériau verre-30%Fe.

Pour l'ensemble des matériaux, et pour les deux milieux de lixiviation, le taux de lixiviation élémentaire, qui exprime la vitesse de dissolution des matériaux décroît très rapidement en début de test puis se stabilise, à des valeurs très faibles au-delà de 15 j de test.

Ceci indique que l'on a atteint l'équilibre de lixiviation. A ce moment, la quantité de matière qui se dissout est égale à celle qui se redépose sous forme d'une couche de passivation autour du matériau.

L'exception est pour l'aluminium dans le verre et dans le matériau contenant 30% de Fe_2O_3 lixivié en milieu acide et basique ; ainsi que le sodium pour le matériau contenant 10% de Fe_2O_3 en milieu acide, qui ne semblent pas se stabiliser.

La vitesse de dissolution la plus grande est pour le Mo, du matériau contenant 30% de Fe_2O_3 , qui est de $0.25 \cdot 10^{-7}$ et $0.07 \cdot 10^{-7}$ kg/m^2s , pour le milieu acide et basique respectivement. Ceci correspond à un pourcentage de Mo extrait de $11.67 \cdot 10^{-8}$ et $31.88 \cdot 10^{-9}$ % Mo, en milieu acide et basique, respectivement.

Ces valeurs faibles indiquent que ce le matériau n'est pas totalement détruit. Il est résistant à la lixiviation, surtout en milieu basique.

Puis c'est Al qui est solubilisé, avec des valeurs maximums pour le matériau contenant 30% de Fe_2O_3 , avec $0.25 \cdot 10^{-7}$ et $7 \cdot 10^{-9}$ kg/m^2s , pour le milieu acide et basique respectivement. Ceci correspond à un pourcentage d'Al extrait de $46.18 \cdot 10^{-9}$ Et $12.62 \cdot 10^{-9}$ % Al, en milieu acide et basique, respectivement.

Nous observons également une grande vitesse de lixiviation pour le Na dans le matériau contenant 10 % de fer.

Nous pouvons conclure que ces pourcentages élémentaires sont faibles et montrent la stabilité des matériaux vis-à-vis de la lixiviation, aussi bien en milieu acide que basique.

Pour le Mg, sa vitesse de lixiviation est nulle, sauf pour 10% de Fe₂O₃ dans le matériau lixivié en milieu basique, où on observe 10⁻⁹ kg/m²s de Mg, en fin de test, en milieu basique, soit 92.78 10⁻¹⁰ % de Mg dissous.

Ceci nous permet de confirmer que la présence d'un oxyde alcalin dans un verre phosphate fait chuter sa durabilité chimique, alors qu'un oxyde alcalino-terreux la favorise [73].

III.2.3. Conclusions

La lixiviation du verre phosphate pur et chargé permet de conclure sur le comportement général du verre vis-à-vis de la lixiviation à haute température à deux pH extrêmes.

Nous constatons l'influence négative de l'acidité du milieu sur la stabilité chimique du verre, devant la diversité des cations contenus dans celui-ci. Cependant, le phosphore, élément principal du verre et le sodium sont les moins dissous comparés aux autres éléments, montrant que le verre chargé est relativement stable chimiquement que le verre pur.

De plus, le chargement du verre stabilise la fixation de l'arsenic, élément toxique dans le verre.

Enfin, en milieu basique, les alcalins ont un taux de lixiviation le plus élevé. Ces valeurs sont cependant très basses montrant la fin de la lixiviation et la formation de la couche de passivation autour du verre.

Au regard de Al, l'élément le plus solubilisé en milieu acide, on peut conclure sur la stabilité du verre vis-à-vis de la lixiviation.

Concernant la durabilité chimique des composites verre-fer, on constate que plus on rajoute du fer, plus on ralentit la dissolution de Al. Cependant, le fer ajouté aux matériaux n'améliore pas la durabilité chimique des matériaux.

On observe un retard de lixiviation pour As. Ce retard de lixiviation est dû au fait que l'As n'est plus à la surface du matériau en présence de Fe₂O₃. Il semble que le dopage des matériaux avec Fe₂O₃, qui renforce les propriétés mécaniques du matériau est néfaste pour sa durabilité chimique, car la teneur en alcalins augmente dans le lixiviat lorsqu'on ajoute Fe₂O₃ dans le matériau.

Le magnésium, contrairement à l'arsenic et le sodium est bien inséré dans la structure du verre. Il en est de même pour le phosphore, élément majoritaire du matériau.

Les pastilles sont détruites, même si le matériau reste rassemblé en grains, peu solubilisés, dont les éléments sont peu entraînés dans l'eau.

La vitesse de dissolution la plus grande est pour le Mo, puis c'est Al qui est solubilisé.

Nous observons également une grande vitesse de lixiviation pour le Na dans le matériau contenant 10 % de fer.

Nous pouvons conclure que les pourcentages élémentaires extraits étant faibles, nous en concluons la stabilité des matériaux vis-à-vis de la lixiviation, aussi bien en milieu acide que basique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, nous avons étudié une nouvelle formulation de verre phosphate, enrichie en oxyde de fer Fe_2O_3 . Ce type de verre a été proposé pour le confinement des déchets radioactifs. Cependant, sa durabilité chimique n'est pas encore bien connue. Cette dernière est l'objectif principal de cette étude.

Pour cela, on a synthétisé un verre phosphate pur par double fusion à 1100°C . La fritte de verre a été chargée d'un mélange d'oxydes représentatif d'une solution de DR actuels. Le mélange obtenu est re-fusionné à 1100°C , deux fois et une fritte de verre chargée de DR est obtenue.

Des matériaux contenant 10, 15, 20, 25 et 30% de fer métal ont été obtenus par cuisson de pastilles compactées à 550 et 590°C .

La densité du verre phosphate est de 2.0195, et la densité des matériaux verre-fer varie de 2.6743 à 3.0025 g/cm^3 . Elle augmente progressivement par l'ajout de fer.

Le volume molaire du verre diminue lorsqu'on le charge de DR, ce qui signifie que le verre se densifie lorsqu'on le charge de DR.

L'identification de phases du verre par analyse DRX montre que le verre pur aussi bien que le verre chargé de DR sont amorphes. On observe toutefois, en fonction de la teneur en fer, des traces de phosphate de lanthanide (PrO_4) de magnétite, et de $\text{Mg}_{0.106}\text{Fe}_{0.894}$, $(\text{Fe}_{0.553}\text{Mg}_{0.447})_2\text{O}_4$, $\text{Co}_2\text{Fe}_3\text{Sn}_3$ et NiCr_2O_4 .

L'analyse FTIR du verre phosphate pur et dopé montre que la microstructure du verre pur est semblable à celle du verre chargé de DR. Globalement, elle met en évidence les vibrations des liaisons de groupement phosphate P-O-P, les vibrations de flexion des B-O dans le réseau de borate BO_4 , et celles des liaisons O-H, P-OH et B-OH d'hydratation.

La durabilité chimique du verre pur et chargé et celle des matériaux verre-fer a été réalisée au moyen d'un test normalisé MCC2. Ce test est un test en mode statique dans un milieu fermé, sombre, et non agité. Il a été réalisé en milieu acide et basique.

Les lixiviats sont analysés par spectrométrie d'induction plasma ICP-OES. Les éléments dosés dans les échantillons sont : Mo, As, Al, Na, P et Mg. Les courbes de calibration élémentaires sont toutes linéaires dans le domaine de concentration choisi.

Pour les verres, nous constatons l'influence négative de l'acidité du milieu sur la stabilité chimique du verre, devant la diversité des cations contenus dans celui-ci. Cependant, le phosphore, élément principal du verre et le sodium sont les moins dissous comparés aux autres éléments, montrant que le verre chargé est relativement stable chimiquement que le verre pur.

Enfin, en milieu basique, les alcalins ont un taux de lixiviation le plus élevé. Ces valeurs sont cependant très basses montrant la fin de la lixiviation et la formation de la couche de passivation autour du verre.

Concernant la durabilité chimique des composites verre-fer, on peut conclure que le fer ajouté aux matériaux n'améliore pas la durabilité chimique des matériaux. Il semble que le dopage des matériaux au fer, qui renforce les propriétés mécaniques du matériau est néfaste pour sa durabilité chimique, car la teneur en alcalins augmente dans le lixiviat lorsqu'on ajoute du fer au matériau. Le magnésium, contrairement à l'arsenic et le sodium est bien inséré dans la structure du verre. Il en est de même pour le phosphore, élément majoritaire du matériau.

Les pastilles sont détruites, même si le matériau reste rassemblé en grains, peu solubilisés, dont les éléments sont peu entraînés dans l'eau.

Nous pouvons conclure que les pourcentages élémentaires extraits étant faibles, nous en concluons la stabilité des matériaux vis-à-vis de la lixiviation, aussi bien en milieu acide que basique.

Il semble donc que l'objectif d'obtenir un verre phosphate plus durable chimiquement, que les verres phosphates déjà étudiés est atteint.

En perspectives, cette étude mérite d'être améliorée, d'abord vis-à-vis du procédé de synthèse du matériau, car l'étude de lixiviation a montré que le fait de renforcer le matériau par de l'oxyde de fer n'a pas amélioré sa durabilité chimique ; le verre étudié est cependant stable.

De plus, le matériau après lixiviation mérite d'être caractérisé pour mieux élucider les phénomènes qui ont eu lieu lors de la lixiviation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] IAEA. Safety principles and technical criteria for the underground disposal of high level radioactive wastes. Safety Series, 99, Vienna, 1989.
- [2] J. Gueron, L'énergie nucléaire, 3^{ème} Ed. Collection "Que sais-je ?", Paris PUF, Paris, France, 1982.
- [3] IAEA, 'Classification of radioactive waste', General safety Guide GSG-1, IAEA, Vienna, 2009.
- [4] J. Lefevre, Les déchets nucléaires, collection du CEA série synthèse, Eyrolles ed., Paris, 1986, 513.
- [5] O. Méplan et A. Nuttin, La gestion des déchets nucléaires, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO), Université Paris Sud/CNRS et Laboratoire de physique subatomique et de cosmologie (LPSC), Université Grenoble 1/CNRS/ Institut National Polytechnique Grenoble, p : 9-17, France, 2006.
- [6] C. Chaïrat, Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs, Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France, 2005.
- [7] K. Y. Nam, H. Chi Young, K. Jong Kyung, P. Won Seok, Study on the Neutron Spectrum Optimization for TRU Transmutation Reactor, Transactions of the American Nuclear Society, vol. 86, p: 428-440, USA, 2002.
- [8] T. Lemesle, étude de matrices vitreuses aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif, Thèse de doctorat, Université Lille 1 – Sciences et Technologies, France, 2013.
- [9] L. Campayo, Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2003.
- [10] L. Trotignon, M.H. Faure, M. Cranga, H. Peycelon, Numerical Simulation of the Interaction between Granitic Groundwater, Engineered Clay Barrier and Iron Canister. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII, Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, P: 599-606, Boston, USA, November 30 – December 4, 1998.
- [11] W. Neuman, La gestion des déchets radioactifs dans l'Union Européenne : toujours plus, toujours pas de solution, p : 3-91, Hanovre, Allemagne, Octobre 2010.
- [12] P. Baudoin, C. Certes, P. Escalier Des Orres, International Conference on Deep Geological Disposal of Radioactive Waste (Winnipeg, Manitoba (Canada)), 1996; Proceedings of the 1996 International Conference on Deep Geological Disposal of radioactive Waste, Canadian Nuclear Society (Ontario (Canada)), p: 8-11 à 8-20, 1996.
- [13] H. Nouguié, Y. Marque, Proceedings of an International Symposium, IAEA (Vienne (Autriche)), vol.1, p:3-11, 1989.
- [14] J. Ahn et M.J. Apted Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste. Woodhead, Cambridge, 2010.
- [15] Journal officiel de la république algérienne n° 42, Décret présidentiel n° 14-195 du 8 Ramadhan 1435 correspondant au 6 juillet 2014 fixant les dispositions de sécurité nucléaire applicables à la protection physique des installations nucléaires, des matières nucléaires et de la sécurité des sources radioactives.

- [16] C. Normand, L'Algérie compte se doter de sa première centrale nucléaire d'ici à 2025, Jeune Afrique, 2013. <http://economie.jeuneafrique.com>
- [17] Journal officiel de la république algérienne N° 27, Décret présidentiel n° 05-119 du 2 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 11 avril 2005 relatif à la gestion des déchets radioactifs.
- [18] I. W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses, *Journal of Materials science*, Vol. 32, p: 5851- 5887, 1997.
- [19] G. Baudin, Céramiques et verres pour le stockage des déchets radioactifs, *Annales de chimie*, Ed : Lavoisier, Cachan, France, vol. 10, p : 481-497, 1985.
- [20] H. Kinoshita, Development of ceramic matrices for high level radioactive wastes, *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*, P:293-338, 2011.
- [21] C. Fillet, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, F. Audubert, C. Guy, M. Bertolus, J-E. Lartigue, Tailor-Made Matrices For Long-Lived Radionuclides, *Clefs CEA*, n°46, P :50-85, Printemps 2002.
- [22] J. Carpena et J-L. Lacout, Les céramiques apatitiques spécifiques Matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs. L'actualité chimique : Sciences chimiques et déchets radioactifs, n°285-286, p : 66-71, Avril-Mai 2005.
- [23] P. Loiseau, Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2001.
- [24] E.R. Vance, C.J. Ball, M.G. Blackford, D.J. Cassidy, K.L. Smith, Crystallisation of zirconolite from an alkoxide precursor, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 175, p : 58-66, 1990.
- [25] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majérus, N. Baffier, C. Fillet, Crystallization study of (TiO_2 , ZrO_2)-rich SiO_2 - Al_2O_3 - CaO glasses, *Journal of Materials Science*, Vol. 38, p : 843-852, 2003.
- [26] D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, J.L. Dussossoy, Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 354, p : 143-162, 2006.
- [27] P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet, Glass-ceramic nuclear waste forms obtained from SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - ZrO_2 - TiO_2 glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th) : study of internal crystallization, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 335, p 14 - 32, 2004.
- [28] V. Aubin, Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2004.
- [29] A.Y. Leinekugel-le-Cocq-Errien, P. Deniard, S. Jobic, E. Gautier, M. Evain, V. Aubin, F. Bart, Structural characterization of the hollandite host lattice for the confinement of radioactive cesium: Quantification of the amorphous phase taking into account the incommensurate modulated character of the crystallized part, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, N°1, p : 322-330, 2007.
- [30] N. Nguyen, A. Ducouret, F. Studer, V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, J.-M. Constantini, Defects induced by electron irradiation in hollandite ceramics, specific radioactive cesium-host wasteforms : a ^{57}Fe Mössbauer study, *Hyperfine Interact.*, vol. 166, p : 489-493, 2005.

- [31] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, D. Caurant, S. Esnouf, T. Charpentier, J.-M. Constantini, Paramagnetic defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for caesium storage, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, N°16, p : 4007-4027, 2006.
- [32] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, Préparation and characterisation of lanthanum-gadolinium monazites as ceramics for the radioactive waste management, *New Journal Chemistry*, vol. 27, P : 957-967, 2003.
- [33] G. Wallez, N. Clavier, N. Dacheux, M. Quarton, W. Van Beek, From thorium phosphate hydrogenphosphate hydrate to β -thorium phosphate diphosphate: Structural evolution to a radwaste storage ceramic, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179, p : 3007-3016, 2006.
- [34] N. Clavier, N. Dacheux, P. Martinez, E. Du Fou De Kerdaniel, L. Aranda, Sintering of Thorium-Uranium(IV) phosphate-Diophosphate Solid solution from Low temperature precursors, *Chemistry of Materials*, Vol. 16, p : 3357-3366, 2004.
- [35] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, Reactive sintering of the Thorium Phosphate-Diphosphate. Study of physical, thermal, and thermomechanical properties and chemical durability during Leachi tests, *Chemistry of Materials*, vol. 14, p : 2953-2961, 2004.
- [36] T. Advocat, J. Dussossoy, V. Petitjean, Vitrification des déchets radioactifs, *Techniques de l'Ingénieur BN 3 664*, p : 1-24.
- [37] M.I. Ojovan and W.E. Lee, 'Topologically disordered systems at the glass transition,' *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 18, p: 11507–11520, 2006.
- [38] A. Quintas, Étude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 2007.
- [39] G. Calas, L. Cormier, L. Galois, and P. Jollivet, Structure-property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Chimie*, vol. 5, p : 831-843, 2002.
- [40] M. Debure, Étude de la dissolution de verres borosilicates en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien, Thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des mines de Paris, France, 2012.
- [41] J. De Bonfils, effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicates - comportement a long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, France 2007.
- [42] G. Dantelle, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μ m, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 2006.
- [43] F.P. Glasser, 'Application of Inorganic Cements to the Conditioning and Immobilisation of Radioactive Wastes', in: *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies* (M. Ojovan, ed.), Woodhead Publishing, Cambridge, p: 67 – 135, 2011.
- [44] L. De Windt, F. Marsal, E. Tinseau and D. Pellegrini, Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33, Supplement 1: S295-S305, 2008.
- [45] E.C. Gaucher and P. Blanc, Cement/clay interactions: A review: Experiments, natural analogues, and modeling. *Waste Management*, vol. 26, p: 776-788, 2006.

- [46] L. L. Hench, D.E. Clark, J. Campbell, High level waste immobilization forms, Nuclear and Chemical Waste Management, vol.5, p : 149-173, 1984.
- [47] Delbert E. Day (PI), Chandra S. Ray, Kanishka Marasinghe, Mevlut Karabulut, Xiangyu Fang, an alternative host matrix based on iron phosphate glasses for the vitrification of specialized waste forms, Rapport du Graduate Center for Materials Research, University of Missouri-Rolla, Project Number : 55110, Grant Number : DOE DE FG07-96ER45618, 2000.
- [48] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, New York, 1982.
- [49] R.W. Douglas and Frank, History of Glass Making, Ed. Foulis, London, 1972.
- [50] www.cea.fr/energie/gestion_des_dechets_radioactifs_au_terme_de_la_l/enverre_et_contre_tout
- [51] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 2004.
- [52] F. Goldsmith. Corrosion des verres silicates analogie entre les verres volcaniques et le verre de référence français (R7T7) de l'université, Thèse, Paris XI ORSAY, 1991.
- [53] A. Abbas, Contribution à l'étude des effets de l'irradiation alpha sur les verres nucléaires, Thèse de PhD, Université Paris VII, 2001.
- [54] Le-Hai Kieu, Compréhension de l'origine de l'évolution sous irradiation de la ténacité des verres nucléaires, Thèse de doctorat de l'École Polytechnique Paris, France, 2011.
- [55] W. Lutze, and R. C. Ewing, Summary and evaluation of nuclear waste forms, in Radioactive Waste Forms for the Future, edited by W. Lutze and R. C. Ewing, North Holland (Amsterdam), p: 699 – 740, 1988.
- [56] C. Cantale, S. Castelli, A. Donato, D. M. Traverso, G. Scarinci, P. Colombo, A borosilicate glass for the Italian high level waste. Characterization and behaviour, Radioactive Waste Management And Nuclear Fuel Cycle, Vol. 16, p: 25 – 47, 1991.
- [57] J. C. Cunnane, J. K. Bates, and C. R. Bradley, High level waste borosilicate glass: a compendium of corrosion characteristics, Report No. DOE/EM - 0177 - Vol. 2, 1994
- [58] M. I. Ojovan et W. E. Lee, An introduction to nuclear waste immobilization, Amsterdam, Elsevier, 2005.
- [59] W.E. Lee, M.I. Ojovan, M.C. Stennett and N.C. Hyatt, 'Immobilisation of Radioactive Waste in Glasses, Glass Composite Materials and Ceramics', Advances in Applied Ceramics, vol. 105, p: 3-12, 2006.
- [60] M. I. Ojovan, and W. E. Lee, New Developments in Glassy Nuclear Wasteforms, Nova Science Publishers, New York, 2007.
- [61] C.M. Jantzen, 'Development of Glass Matrices for HLW Radioactive Wastes', in: Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies (M. Ojovan, ed.), Woodhead Publishing, Cambridge, p: 230– 292, 2011.
- [62] W.G. Ramsey, N.E. Bibler and T.F. Meaker, 'Compositions and Durabilities of Glasses for Immobilization of Plutonium and Uranium', Waste Management '95, Record 23828–23907, WM Symposia, Tucson, AZ, 1995.

- [63] I. Bardez, D. Caurant, J.L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D.R. Neuville, N. Baffier and C. Fillet, 'Matrices Envisaged for the Immobilization of Concentrated Nuclear Waste Solutions', *Nuclear Science and Engineering*, Vol. 153, p: 272 – 284, 2006.
- [64] H. Scholze, *Le Verre. Nature, structure et propriétés*, Ed. Institut du Verre, Paris, 1980.
- [65] E. R. Vance, S. Urquhart, D. Anderson, and I. M. George, Immobilization of uranium-rich high-level nuclear waste, *Advances in Ceramics*, Vol. 20, p: 249-258, 1986.
- [66] I. W. Donald, *Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes*, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2010.
- [67] L. A. Chick, G. F. Piepel, G. B. Mellinger, R. P. May, W. J. Gray, and L. Q. Buckwalter, The effects of composition on the properties of an 11 - component nuclear - waste glass system, Report No. PNL - 3188, Pacific Northwest Laboratory, Battelle, 1981.
- [68] A. M. Tindyala, W. R. Ott, « Lithium-zinc phosphate glasses », *Ceramic Bulletin*, vol. 57, p : 432-437, 1978.
- [69] Y. He, D. E. Day, « Development of low temperature phosphate sealing glass », *Glass Technology*, vol. 33, p : 214 -219,1992.
- [70] B.C. Sales and L.A. Boatner, 'Lead-Iron Phosphate Glass: A Stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste', *Science*, vol. 226, p: 45 – 48, 1984.
- [71] X. Yu and D.E. Day, 'Effect of Raw Materials on the Redox State of Iron and Properties of Iron Phosphate Glasses', *Proceedings of the 17th International Congress on Glass*, International Academic Publishers, Beijing, Vol. 2, p: 45 – 51, 1995.
- [72] D.E. Day and C.W. Kim, 'Reaction of Inconel 690 and 693 in Iron Phosphate Melts: Alternative Glasses for Waste Vitrification', Final Report for Contract DE-FG02-04ER63831, Project 0010255, 2005.
- [73] J.J. Videau, G. Le Flem, "Les Verres phosphates : De la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphate vitreux", ICMC Bordeaux- (Bordeaux, France), Octobre 2010.
- [74] J. R. Van Wazer, « Phosphorus and its compound », vol. 1, Interscience, New York, 1958.
- [75] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, and A. R. Grimmer, " Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, p: 4889-4893, 1980.
- [76] G. Tricot, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, "Recent advances in solid state NMR of polymeric phosphate materials", *Inorganic Polymers*, Vol. 13, p : 663-710, 2007.
- [77] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, « Topics in phosphates chemistry », Ed. World Scientific, 1996.
- [78] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 263–264, P.1-28, 2000.
- [79] G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day, M. G. Shumsky, W. B. Yelon. C. H. Booth, P. G. Allen, D. E. Shuh, « Structural features of iron phosphate glasses » *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 222, p : 144-152, 1997.

- [80] C. S. Ray, X. Fang, M. Karabulut, G. K. Marasinghe, D. E. Day « Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 249, p : 1-16, 1999.
- [81] G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day, W D. E. Shuh, P. G. Allen, M. L. Saboungi, M. Grimsditch, D. Haefner, « Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms », *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 263-264, 146-154, 2000.
- [82] E. B. Araujo, J. A. Eiras, E. F. de Almeida, J. A. C. de Paiva, A. S. B. Sombra « Structure and nucleation mechanism of the iron lithium niobium phosphate glasses studied by infrared spectroscopy and DTA », *Physics and chemistry of glasses*, vol. 40, p : 273-276, 1999.
- [83] B. C. Sales, M. M. Abraham, J. B. Bates, L. A. Boatner, « Structural properties of lead- iron phosphate glasses » *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 71, p : 103-112, 1985.
- [84] G. N. Greaves, S. J. Gurman, L. F. Gladden, C. A. Spence, P. Cox, B. C. Sales, L. A. Boatner, and R. N. Jenkins, « A structural basis for the corrosion resistance of lead-iron- phosphate glasses : an X-ray absorption spectroscopy study », *Philosophical Magazine B*. vol. 58, p : 271-283, 1988.
- [85] Y. Lin, Y. Zhang, W. Huang, K. Lu, Y. Zhao, « Structural, study of iron in phosphate glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 112, p : 136-141, 1989.
- [86] J. S. Brooks, G. L. Williams, D. W. Allen, E. de Grave, « Interpretation of the ^{57}Fe Mössbauer spectra of some phosphate glasses » *Physics and Chemistry Glasses*, vol. 33 p : 167- 170, 1992.
- [87] X. Yu, D.E. Day, G.J. Long, R.K. Brow, Properties and structure of sodium-iron phosphate glasses *Journal of Non-Crystalline Solids* vol. 215 p : 21-31, 1997.
- [88] Y. B. Peng and D. E. Day, "High Thermal Expansion Phosphate Glasses. Part 1," *Glass Technology*, vol. 32, no. 5, p : 166-173, Society of Glass Technology, Octobre 1991.
- [89] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, « Nature of alumina in phosphate glass : I, Properties of sodium aluminophosphate glass », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, p : 913-918, 1993.
- [90] L. Montagne, G. Palavit, G. Mairesse, M. Draoui. K. Aomari, M. Saidi Idrissi « The structural rôle of B^{+3} in $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ Glasses », *Physics and Chemistry Glasses*, vol.38, p : 15-20, 1997.
- [91] J. Yifen, J. Dehua, C. Xiangsheng, B. Beiya, H. Xihuai, Raman spectrum studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, *Journal of Non-Crystalline Solids* vol. 80 p : 147-151, 1986.
- [92] D. Müller, G. Berger, I. Grunze, G. Ladwig, E. Hallas, U. Haubenreisser « Solid-state high-resolution ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of the structure of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses » *Physics Chemistry Glasses*, vol. 24, p : 37- 42, 1983.
- [93] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick G. L. Turner, « Local Structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)(\text{NaPO}_3)$ » *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, p : 2293-2300, 1990.
- [94] G. Gongyi « Structural study of a lead-barium-aluminiumphosphate glass by MAS-NMR spectroscopy », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 13, p : 119-122, 1998.
- [95] J.C.C. Chan, H. Eckert, « High resolution $^{27}\text{Al} - ^{31}\text{P}$ Double resonance solid state NMR studies of aluminophosphate glasses », *Phosphorus Research Bulletin*, vol. 10, p, 475-483, 1999.

- [96] J. M. Egan, R. M. Wenslow, K. T. Mueller, « Mapping aluminium/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses » *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 261, p : 115-126, 2000.
- [97] W. H. Zackariassen, « Atomic arrangement in glass » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, p : 3841-3851, 1932.
- [98] K. H. Sun. « Fundemantal condition of glass formation » *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 30, p : 277- 281, 1947.
- [99] M. A. Chaudhry. M. Atlaf « Optical absorption studies of sodium cadmium phosphate glasses » *Materials Letters*, vol. 34, p : 213-216, 1998.
- [100] A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, « Vibrational spectroscopy of phosphates : some general correlations between structure and spectra », *European Journal Solid State and Inorganic Chemistry*, vol. 28, p : 207-219, 1991.
- [101] L. Montagne, G. Palavit, R. Delaval, « ^{31}P NMR in $(100-x)(\text{NaPO}_3) - x\text{ZnO}$ glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 215, p :1-10, 1997.
- [102] B.C. Bunker, G.W. Arnold, J.A. Wilder, “Phosphate glass dissolution in aqueous solutions”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 64, p : 291-316, 1984.
- [103] A. El Hadrami, M. Mesnaoui, A. Mazzaz, J.J. Videau, « Kinetic dissolution of phosphate glasses containing toxic heavy metals », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 331, p : 228-239, 2003.
- [104] A. El Hadrami, M. Mesnaoui, A. Maazaz, J-J. Videau, « Physical properties and chemical durability of zinc-lead-iron phosphate glasses », *Physical and Chemical News* vol. 35, p : 138-142, 2007.
- [105] K. De Groot, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, “Calcium phosphate coatings for medical implants”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H : Journal of Engineering in Medicine*, vol. 212, p : 137-147, 1998.
- [106] J. Vogel, W. Höland, W. Vogel, “Phosphate glass ceramic for biological and medical applications”, *US Patent (1987) 4698318A*.
- [107] M.Bitar, J.C. Knowles, M.P. Lewis, V. Salih, “Soluble phosphate glass fibres for repair of bone-ligament interface”, *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, vol. 16, p : 1131-1136, 2005.
- [108] P. Gray, L.C. Klein, “Optical spectra of sodium phosphate glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 68, p : 75-86, 1984.
- [109] N.G.C. Astrath, M.J. Barboza, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, W.F. Silva, C. Jacinto, T. Catunda, “Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd^{3+} -doped phosphate glass : Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements”, *Journal of Applied Physics*, 073511, vol. 106, p : 1-6, 2009.
- [110] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, “Nd-doped phosphate glasses for highenergy/high-peak-power lasers”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 263-264, p : 318-341, 2000.
- [111] P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, O. Svelto, C. Svelto, “Erbium— ytterbium microlasers: optical properties and lasing characteristics”, *Optical Materials*, vol. 11, p : 269-288, 1999.
- [112] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, “Chemically durable iron phosphate glass wastefoms”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 241, p : 1-12, 1998.
- [113] M.G. Mesko, D.E. Day, “Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 273, p : 27-36, 1999.

- [114] B.C. Sales, L.A. Boatner, "Physical and chemical characteristics of lead-iron phosphate nuclear waste glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 79, p :83-116, 1986.
- [115] P. A. Bingham, R.J. Hand, O.M. Hannant, S.D. Forder, S.H. Kilcoyne, Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, p :1526-1538, 2009.
- [116] P. A. Bingham, R. J. Hand, Sulphate incorporation and glass formation in phosphate systems for nuclear and toxic waste immobilization," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, p : 1679-1693, 2008.
- [117] A.K. Varshneya, "Fundamentals of Inorganic glasses", Academic Press, New York, 1994.
- [118] G.D. Khattak, E.E. Khawaja, L.E. Wenger, David J. Thompson, M.A. Salim, A.B. Hallak, M.A. Daousb, "Composition-dependent loss of phosphorus in the formation of transition-metal phosphate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 194, p: 1-12, 1996.
- [119] A.M. Bevilacqua, N.B. Messi de Bernasconi, D.O. Russo, and M.A. Audero, M.E. Sterba, A. D. Heredia, "Immobilization of simulated high-level liquid wastes in sintered borosilicate, aluminosilicate and aluminoborosilicate glasses", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 229, p : 187-193, 1996.
- [120] M.J. Plodinec, "Borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation", *Glass Technology*, vol. 41, p : 186-192, 2000.
- [121] D.E. Day, C.S. Ray, G.K. Marasinghe, K. Mevlut, F. Xiangyu, "An alternative host matrix based on iron phosphate glasses for the devitrification of specialized waste forms", Final Report, The Environmental Management Science Program, p : 1-36, 2000, DOE DE FG07-96ER45618.
- [122] I.W. Donald, "Preparation, properties and chemistry of glass and glass-ceramic-to-metal seals and coatings", *Journal of materials science*, Vol. 28, p : 2841-2886, 1993.
- [123] T.Y. Wei, Y. Hu and L.G. Hwa, "Structure and elastic properties of low-temperature sealing phosphate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 288, p : 140-147, 2001
- [124] R. Boën, « Le conditionnement des déchets nucléaires », Monographie de la direction de l'énergie nucléaire », Ed. Le moniteur, 2008.
- [125] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majerus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, and A. Quintas, 'Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes,' Nova Science Publishers, New York, 2009.
- [126] G. Leturcq, Altération et comportement à long terme de différentes classes de matériaux innovants pour le confinement des radionucléides à vie longue, Thèse de l'université de Toulouse, France, 1998.
- [127] O. Pinet, V. Benavent, N. Bousquet, N. Chauvet, J.-L. Chouchan, I. Hugon, C. Marques, S. Mure, H. Nonnet, B. Penelon, C. Vallat, A. Rubis, "Vitrification des solutions UMo de l'usine UP2-400 : Note de synthèse sur la formulation et caractérisation des verres de confinement", Note technique NT/DTCD/SECM/2008/30, 2008.
- [128] C. J. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol - gel science: The physics and chemistry of sol - gel processing*, Academic Press, New York, 1990.
- [129] L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Ed. Masson, Paris, 1997.

- [130] L. Montagne, L. Delevoeye, G. Tricot, F. Mear, J.P. Amoureux, J. Trebosc, P. Rajbandhari, T. Lemesle, N. Forler, F. Vasconcelos, Verres et vitrocéramiques de phosphates, PDF Poster, journées plénières union pour la science et la technologie verrières, 8-9 novembre, université Montpellier 2, Montpellier, 2012.
- [131] H. Scholze, Glass Nature, Structure and Properties, Springer – Verlag, New York, 1991.
- [132] J. Mencík, Strength and Fracture of Glass and Ceramics, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [133] H. Bach and D. Krause, (editors), Analysis of the Composition and Structure of Glass, Schott Series on Glass and Glass Ceramics, H. Bach and D. Krause, (editors), Springer – Verlag, Berlin, 1999.
- [134] K. J. Rao, Structural Chemistry of Glasses, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [135] ISO 3923-2, Poudres métalliques- Détermination de la masse volumique apparente, Ed. International Organization for Standardization, Geneva, 1981.
- [136] J. Hiet, Motifs structuraux dans des verres modèles pour le stockage des actinides, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2009.
- [137] J.Barton and C.Guillemet, Le Verre science et technologie, Ed. EDP Sciences, Les Ulis Cedex, France, 2005.
- [138] G. Frade, Métallographie - Essais mécaniques, Logiciel et moteur de recherche OPTIMEDIA, DVD Encyclopaedia Universalis, Paris,2004.
- [139] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes, Ed. Masson, Paris, 1995.
- [140] M. Thiry, N. Forette and J-M. Schmitt, Techniques de diffraction des rayons X et interprétation des diagrammes, Notes Techniques, Ed. E.N.S.M.P., Paris, 1983.
- [141] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffraction, Ed. Wiley Interscience, New York, USA, 1996.
- [142] JCPDS, PCPDwin, Diffraction data CD-ROM, Ed. of the International Centre of Diffraction Data, Newtown Square P.A. 2000.
- [143] J.-P. Eberthart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Ed. Doin, Paris, 1976.
- [144] B. Jouffrey, Méthodes et technologies nouvelles d'observation en métallurgie physique, Société Française de Microscopie Electronique, Paris 1972.
- [145] D. Benoit, Pratique du microscope électronique à balayage, Ed. ANRT, Paris, 1985.
- [146] M. Debure, Etude de la dissolution de verres borosilicatés en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien, Thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des mines de Technologie, France, 2012.
- [147] A. Hruby, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, Czechoslovak Journal of Physics B, Vol.22 p:1187-1193, 1972.
- [148] A.A. Cabral, A.A.D. Cardoso., E.D. Zanotto, Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 320, p : 1-8, 2003.
- [149] I. Avramov, E.D. Zanotto, M.O. Prado, Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 320, p : 9-20, 2003.

- [150] M.L.F. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, Can glass stability parameters infer glass forming ability ? *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.351, p : 3296-3308, 2005.
- [151] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, second Ed. The Royal Society of Chemistry, RSC, 2005.
- [152] M.C. Weinberg, Glass-forming ability and glass stability in simple systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol 167, N°1-2, p :81-88, 1994.
- [153] Z.P. Lu, C.T. Liu, A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials, *Intermetallics*. Vol. 12, N°10-11, p : 1035–1043, 2004.
- [154] K. Joseph, S. Ghosh, K.V. Govindan Kutty, P.R. Vasudeva Rao, Crystallization kinetics, stability and glass forming ability of iron phosphate and cesium loaded iron phosphate glasses, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 426, N°1-3, p : 233–239, 2012.
- [155] A. Paul, *Chemistry of glasses*, 2nd Chapman & Hall, New York, 1990.
- [156] C.V. Raman, A new radiation, *Indian Journal of physics*, vol. 2, p : 387-398, 1928.
- [157] C.V. Raman, K. S. Krishnan, A new class of spectra due to secondary radiation Part I, *Indian Journal of Physics*, Vol. 2, p.399-419, 1928.
- [158] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy- 2nd edition*, Elsevier Science, San Diego- USA, 2003.
- [159] R. Le Parc, B. Champagnon, J. Dianoux, P. Jarry, V. Martinez, Anorthite and CaAl₂Si₂O₈ glass: low frequency Raman spectroscopy and neutron scattering, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 323, p : 155-161, 2003.
- [160] S. Sharma, B. Simons, H.S. Yoder, Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states, *American Mineralogist*, Vol. 68, p :1113-1125, 1983.
- [161] J.T. Kohli, R.A. Condrate, J.E. Shelby, Raman and infrared spectra of rare-earth aluminosilicate glasses, *Physics and chemistry of glasses A*, Vol. 34, N°3, p : 81 – 87, 1993.
- [162] C. Bourgel, Mécanismes de conduction ionique dans les verres de silicates : Application au système BaO-SiO₂, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, France, 2007.
- [163] K. Chah, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite, "Micro-Raman and EPR studies of β-radiation damages in aluminosilicate glasses," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, p : 337–341, 2002.
- [164] D.R. Neuville, L. Cormier and D. Massiot, Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses : A ²⁷Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, p : 5071-5079, 2004.
- [165] A. Santic, A. Mogus-Milankovic, K. Furic, V. Bermanec, C.W. Kim, D.E. Day, Structural properties of Cr₂O₃-Fe₂O₃-P₂O₅ glasses, Part I, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, p : 1070-1077, 2007.
- [166] <http://www.sciencefrance.com/techniques/MOSSBAUER/Mossbauer.html> (20/05/2018).
- [167] R.A. Levy, *Amorphous Magnetism II*, R.A. Levy et R. Hasegawa Editors, Ed. Plenum Press, New York and London, 1977.

- [168] L. Pargamin, C.M.P. Lupis, P.A. Flinn, Mössbauer analysis of the distribution of iron cations in silicate slags, *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, p : 2093–2105, 1972.
- [169] F. Varret, F. Naudin, Spectres Mössbauer d'impuretés Fe^{2+} , Fe^{3+} diluées dans un verre silicaté industriel ; mesure du taux Fe^{2+} , *Revue de Physique Appliquée*, Vol. 14, p : 613-617, 1979.
- [170] T. Raman, G.N. Rao, D.Chakravorty, Mössbauer effect studies of alkali borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 29, p : 85-107, 1978.
- [171] L. Ma, R.K. Brow, A. Choudhury, Structural study of $Na_2O-FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ glasses by Raman and Mössbauer spectroscopy , *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 402, p : 64-73, 2014.
- [172] M. Tribet, Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite, Thèse de Doctorat, l'Université Claude Bernard Lyon-I, France, 2007.
- [173] V.V. Rondinella, M. Betti, F. Bocci, T. Hiernaut, J. Cobos, IC-ICP-MS applied to the separation and the determination of traces of plutonium and uranium in aqueous leachates and acid rinse solutions of UO_2 doped with ^{238}Pu , *Microchemical Journal*, Vol. 67, p : 301-304, 2000.
- [174] M. Chen, Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2012.
- [175] D. M. Strachan, Glass dissolution : testing and modelling for long - term behaviour, *Journal of Materials Science*, Vol. 298, p : 69 – 77, 2001.
- [176] T. Advocat, J.L. Crovisier, E. Vernaz, G. Ehret, and H. Charpentier, Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media : mechanisms and rate as a function of pH. In : T.A. Abrajano, Jr. and L.H.Johnson (Editors), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV*. Materials research society. Pittsburgh, Pennsylvania, p : 57-64, 1991.
- [177] D. E. Clark, B.K. Zaitos, « Corrosion of glasses, ceramics and ceramics superconductors » Principles, testing, characterization and applications, United States : Noyes Publications, (Ed) 1992.
- [178] J. C. Touray « La dissolution des minéraux : aspects cinétiques », Ed. Masson, Paris, 1980.
- [179] R.W. Douglas and T. M. El Shamy « Reactions of glasses with aqueous solutions », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 50, p : 1-8, 1967.
- [180] B. Grambow « Geochemical modeling of equation between glass and aqueous solution », *Advances In Ceramics*, vol. 8 (Nuclear Waste Management) p : 474-481, 1984.
- [181] T. M. El Shamy, R. W. Douglas « Kinetic of the reaction of water with glass », *Glass Technology*, vol. 13, p : 77-80, 1972.
- [182] S. Gin et I. Ribet – Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 : bilan des connaissances à deux ans de l'échéance de la loi Bataille, *Revue l'Actualité chimique*, no 285-286, p. 72-77, avril-Mai 2005.
- [183] G.Karakurt, Effets de l'irradiation alpha sur les propriétés physico-chimique de verres silicatés : Etude des Propriétés mécaniques, structurales et de la durabilité chimique, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, 2016.
- [184] S. Gin, I. Ribet, P. Frugier, T. Chave, F. Angeli, J.E. Lartigue, G. DE Combarieu et N. Godon – Assessment of nuclear glass behavior in geological disposal conditions : Current state of knowledge and recent advances. ENC-2005.

- [185] J. Caurel, « Altération hydrothermale du verre R7T7 : cinétiques de dissolution du verre à 150 et 250°C, et rôle des phases néoformées, » Thèse Doctorat de l'Université de Poitiers, 1990, <http://www.theses.fr/1990POIT2261>.
- [186] A. Michelin, Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, France, 2011.
- [187] B. Grambow, and D.M. Strachan, "Leach testing of waste glasses under near-saturation conditions". In : G.L.McVay (Editor), Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII. North-Holland, New-York, USA, p : 623-634. 1984.
- [188] K. Joseph, R. Asuvathraman, R.V. Krishnan, T.R. Ravindran, R. Govindaraj, K.V. Govindan Kutty, P.R. Vasudeva Rao, Iron phosphate glass containing simulated fast reactor waste: Characterization and comparison with pristine iron phosphate glass, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, p : 273-280, 2014.
- [189] K.H. Stern, High temperature properties and decomposition of inorganic salts. Part 3. Nitrates and nitrites, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, p : 747-772, 1972.
- [190] C. Ehrhardt, M. Gjikaj, W. Brockner, Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds : Preparation of anhydrous cobalt (II) nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra, *Thermochimica Acta*, vol. 432, p : 36-40, 2005.
- [191] W.W. Wendlandt and J.L. Bear, Thermal decomposition of the heavier rare-earth metal nitrate hydrates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 12, p : 276-280, 1960.
- [192] C.P.J. Van Vuuren and C.A. Strydom, The thermal decomposition of neodymium nitrate, *Thermochimica Acta*, vol. 104, 293-298, 1986.
- [193] Feasibility study on commercialized fast reactor cycle systems technical study report of phase II - (2) Nuclear fuel cycle systems, JAEA Research Report 2006-043. 2006, 368 (in Japanese).
- [194] H. Kofuji, T. Yanob, M. Myochina, K. Matsuyama, T. Okita, S. Miyamoto, Chemical durability of iron-phosphate glass as the high level waste from pyrochemical reprocessing, *Procedia Chemistry*, Vol. 7, p : 764 - 771, 2012.
- [195] O.K. Deutschbein, C.C. Pautrat, I.M. Svirchevsky. Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser, *Revue de Physique Appliquée*, Vol. 2, p : 29-37, 1967.
- [196] A. El-Hadrami, Etude des conditions de confinement du plomb et du cadmium dans des verres à base de metaphosphates de zinc, Thèse de Doctorat en Co-tutelle Université Cadi Ayyad Marrakech et Université de Bordeaux 1, N°2680, Bordeaux, 2003.
- [197] E. Husson, L. Raharimalala, P. Rajaonera, Élaboration et caractérisation physico-chimique des verres métaphosphates, *Afrique Science*, Vol. 6, p : 47-57, 2010.
- [198] M. Tiegel, R. Hosseina badi, S. Kuhn, A. Herrmann, C. Rüssel, Young 's modulus, Vickers hardness and indentation fracture toughness of alumino silicate glasses, *Ceramics International*, Vol. 41, N°6, p : 7267-7275, 2015.
- [199] D. Souri, Ultrasonic velocities, elastic modulus and hardness of ternary Sb-V₂O₅-TeO₂ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 470, p : 112-121, 2017.
- [200] JCPDS data Philips X'Pert high score package, Diffraction data CD-ROM, International Center for Diffraction Data, Newtown Square PA, 2004.

- [201] J.D. Vienna, Nuclear waste vitrification in the united states : Recent developments and future options, *International Journal of Applied Glass Science*, Vol 3, p : 309-321, 2010.
- [202] J.V. Crum, L. Turo, B. Riley, M. Tang, A. Kossoy, Multi-phase glass–ceramics as a waste form for combined fission products: alkalis, alkaline earths, lanthanides, and transition metals, , *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, p : 1297–1303, 2012.
- [203] Omnic software, version 5.12, Nicolet instrument, 1992-2001.
- [204] R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers and C. C. Phifer, The Short-Range Structure of Zinc Polyphosphate Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 191, No. 1-2, p : 45-55, 1995.
- [205] J.J. Hndgens, S.W. Martin, Glass Transition and Infrared Spectra of Low-Alkali, Anhydrous Lithium Phosphate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, p : 1691-1696, 1993.
- [206] S. Li, H. Liu, F. Wu, Z. Chang, Y. Yue, Effects of alkaline-earth metal oxides on structure and properties of iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 434, p : 108–114, 2016.
- [207] R. F. Bartholomew, Structure and properties of silver phosphate glasses Infrared and visible spectra, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 7, p : 221–235, 1972.
- [208] X.J. Hu, D.E. Day, Properties and structure of Sn–P–O–F glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 31, p : 183-187, 1990.
- [209] A.M. Milankovic, B. Pivac, K. Furic, D.E. Day, Structural study of iron phosphate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 38, p : 74- 78, 1997.
- [210] D. E. Corbridge, “Infrared Analysis of Phosphorous Compounds,” *Journal of Applied Chemistry*, vol. 6, no. 10, p : 456-465, 1956.
- [211] L. Montagne, G. Palavit, G. Mairesse, 31P MAS NMR and FT IR analysis of $(50-x/2) \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (50-x/2) \text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *Physics and chemistry of glasses*, vol. 37, p : 206-211, 1996.
- [212] P. Pascuta, G. Borodi, A. Popa, V. Dan, E. Culea, Influence of iron ions on the structural and magnetic properties of some zinc-phosphate glasses, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 123, 767–771, 2010.
- [213] L. Baia, M. Baia, W. Kiefer, J. Popp, S. Simon, Structural and morphological properties of silver nanoparticles–phosphate glass composites, *Chemical Physics*, vol. 327, p : 63–69, 2006.
- [214] H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ glasses, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 50, p : 1-10, 1997.
- [215] J.O. Byun, B.H. Kim, K.S. Hong, H.J. Jung, S.W. Lee, A.A. Izyneev, Properties and structure of RO–Na₂O–Al₂O₃–P₂O₅ (R=Mg, Ca, Sr, Ba) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 190, p : 288-295, 1995.
- [216] D.A. Magdas, O. Cozar, V. Chis, I. Ardelean, The structural dual role of Fe₂O₃ in some lead-phosphate glasses, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 48, p : 251–254, 2008.
- [217] K. Joseph, M. Premila, G. Amarendra, K.V. Govindan Kutty, C.S. Sundar, P.R. Vasudeva Rao, Structure of cesium loaded iron phosphate glasses: An infrared and Raman spectroscopy study, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, p : 49–53, 2012.
- [218] J.Koo. B.S. Bae, H.K. Na, Raman spectroscopy of copper phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 212, p : 173-179, 1997.

- [219] P.Y. Shih, T.S. Chin, Effect of redox state of copper on the properties of P_2O_5 - Na_2O - CuO glasses, *Materials Chemistry and Physics*, vol.60, p : 50-57, 1999.
- [220] P.Y. Shih, Properties and FTIR spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization, *Materials Chemistry and Physics* vol. 80, p : 299-304, 2003.
- [221] Q. Liao, F. Wang, K. Chen, S. Pan, H. Zhu, M. Lu, J. Qin, FTIR spectra and properties of iron borophosphate glasses containing simulated nuclear wastes, *Journal of Molecular Structure* vol. 1092, p : 187-191, 2015.
- [222] F.H. ElBatal, S. Ibrahim, A.M. Abdelghany, Optical and FTIR spectra of NdF_3 -doped borophosphate glasses and effect of gamma irradiation, *Journal of Molecular Structure*, vol.1030, p : 107-112, 2012.
- [223] D. Toloman, A.R. Biris, D. Maniu, I. Bratu, L.M. Giurgiu, A.S. Biris, I. Ardelean, Phosphate Glassy Network Depolymerization Induced by CaO Doping, *Journal Particulate Science and Technology*, vol. 28 (2010) 226-235.
- [224] B. Qian, S.Y. Yang, X.F. Liang, Y.M. Lai, L. Gao, G.F. Yin, Structural and thermal properties of La_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 glasses, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1011, p : 153-157, 2012.
- [225] Y.M. Moustafa, A. El-Adawy, Structural and Physical Properties of Iron Oxychloride Phosphate Glasses, *Physica Status Solidi (a)* vol. 179, p : 83-93, 2000.
- [226] M. Karabulut, B. Yuce, O. Bozdogan, H. Ertap, G.M. Mammadov, Effect of boron addition on the structure and properties of iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p : 1455-1462, 2011.
- [227] L. Baia, D. Muresan, M. Baia, J. Popp, S. Simon, S. Structural properties of silver nanoclusters-phosphate glass composites. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 43, 313-318, 2007.
- [228] H. Li, X. Liang, C. Wang, H. Yu, Z. Li, S. Yang, Structural aspects of calcium iron phosphate glass containing neodymium oxide, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1067, p : 154-159, 2014.
- [229] G.P. Singh, P. Kaur, S. Kaur, R. Kaur, D.P. Singh, Conversion of Ce^{3+} to Ce^{4+} ions after gamma ray irradiation on CeO_2 - PbO - B_2O_3 glasses, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 408, p : 115-118, 2013.
- [230] X. Orhac, Study of the nuclear glass thermal stability Modeling of its long term evolution, Thèse de Ph.D, Université de Montpellier II, Montpellier, France, 1999.
- [231] S.E. Lin, Y.R. Cheng, W.C.J. Wei, Synthesis and long-term test of borosilicate-based sealing glass for solid oxide fuel cells, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, vol. 31, p : 1975-1985, 2011.
- [232] Meiqing Shi , Yanjie Liang, Liyuan Chai, Xiaobo Min, Zongwen Zhao, Shu Yang, Raman and FTIR spectra of modified iron phosphate glasses containing arsenic , *Journal of Molecular Structure*, vol. 1081, p : 389-394, 2015.
- [233] A. Mogaš-Milanković, A. Šantic, S.T. Reis, K. Furic, D.E. Day, Mixed ion-polaron transport in Na_2O - PbO - Fe_2O_3 - P_2O_5 glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 342, p : 97-109, 2004,
- [234] N. Vedeanu, O. Cozar, I. Ardelean, B. Lendl, D.A. Magdas, Raman spectroscopic study of CuO - V_2O_5 - P_2O_5 - CaO glass system, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 48, p : 259-262, 2008.

- [235] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, J.X. Wang, B.T. Zhang, Raman spectra study of iron phosphate glasses with sodium sulfate, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1013, p : 134–137, 2012.
- [236] A.M.B. Silva, R.N. Correia, J.M.M. Oliveira, M.H.V. Fernandes, Structural characterization of $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ glasses by spectroscopy, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, p : 1253-1258, 2010.
- [237] B. Qian, X. Liang, S. Yang, S. He, L. Gao, Effects of lanthanum addition on the structure and properties of iron phosphate glasses, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1027, p : 31-35, 2012.
- [238] S. Krishna, A.R. Babu, R.S. Ch, D.K. Rao, Influence of molybdenum ions on the structure of $\text{ZnO-As}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, p : 1754–1761, 2010.
- [239] K. Srinivasulu, I. Omkaram, H. Obeid, A. Suresh, Structural Investigations on Sodium–Lead Borophosphate Glasses Doped with Vanadyl Ions, *The Journal of Physical and Chemistry A*, vol. 116, p : 3547–3555, 2012.
- [240] Y.M. Lai, X.F. Liang, S.Y. Yang, J.X. Wang, L.H. Cao, B. Dai, Raman and FTIR spectra of iron phosphate glasses containing cerium, *Journal of Molecular Structure*, vol. 992, p : 84–88, 2011.
- [241] L. Zhang, R.K. Brow, M.E. Schlesinger, L. Ghussnb, E.D. Zanotto, Glass formation from iron-rich phosphate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, p : 1252-1257, 2010.
- [242] I. Kosacki, T. Suzuki, H.U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics*, ‘Raman Scattering and Lattice Defects in Nanocrystalline CeO_2 Thin Films’, vol. 149, p : 99 -105, 2002.
- [243] X. Fang, C.S. Ray, A.M. Milankovic, D.E. Day, Iron redox equilibrium, structure and properties of iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 283, p : 162-172, 2001.
- [244] S.T. Reis, A. Moguš-Milankovic´, V. Lic´ina, J.B. Yang, M. Karabulut, D.E. Day, R.K. Brow, Iron redox equilibrium, structure and properties of zinc iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, p : 51–158, 2007.
- [245] S. Chakraborty, A.K. Arora, Temperature evolution of Raman spectrum of iron phosphate glass, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 61, p : 99-104, 2012.
- [246] K. Lagarek, D. Rancourt : Recoil Software, Physics Department. University of Ottawa, 1998.
- [247] A. Djeridi, N. Kamel, A. Benmounah, D. Moudir, S. Kamariz, Y. Mouheb, Synthesis, characterization and thermal behavior assessment of an iron phosphate glass dedicated for nuclear waste confinement, *Romanian Journal of Materials* 2017, vol.47, p : 442 - 448, 2017.
- [248] S.V. Stefanovsky , O.I. Stefanovsky , M.B. Remizov, E.A. Belanova, P.V. Kozlov, Ya.S. Glazkova, A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, S.N. Kalmykov, B.F. Myasoedov, FTIR and Mossbauer spectroscopic study of sodium-aluminume-iron phosphate glassy materials for high level waste immobilization, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 466 , p : 142-149, 2015.
- [249] E. Metwalli, R.K. Brow, Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* , vol. 289, p : 113–122, 2001.
- [250] T. Okura, T. Miyachi, H. Monma, Properties and vibrational spectra of magnesium phosphate glasses for nuclear waste immobilization, *Journal of the European Ceramic Societ*, vol. 26, p : 831-836, 2006.
- [251] C.W. Kim, C.S. Ray, D. Zhu, D.E. Day, D. Gombert, A. Aloy, A. Moguš–Milankovic´ ,M. Karabulut, Chemically durable iron phosphate glasses for vitrifying sodium bearing waste (SBW)

- using conventional and cold crucible induction melting (CCIM) techniques, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 322, p :152-164, 2003.
- [252] C.W. Kim, D.E. Day, Immobilization of Hanford LAW in iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 331, p : 20-31. 2003
- [253] T. Jermoumi, N. Mustapha Hafid, N. Niegisch, M. Mennig, A. Sabir, N. Toreis, Properties of $(0.5-x) \text{Zn}_x \text{Fe}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *Materials Research Bulletin*, vol. 37, p : 49-57, 2002.
- [254] M. Karabulut, G.K. Marasinghe, C.S. Ray, D.E. Day, O. Ozturk, G.D. Waddill, X-ray photoelectron and Mössbauer spectroscopic studies of iron phosphate glasses containing U, Cs and Bi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 249, p : 106 - 116, 1999.
- [255] L. Montagne, G. Palavit, G. Mairesse, M. Draoui, K. Aomari, M. Saidi Idrissi, The structural role of Bi^{3+} in $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ Glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 38, p:15-20, 1997.
- [256] A. Mogus-Milankovic, A. Gajovic, A. Santic, D.E. Day, Structure of sodium phosphate glasses containing Al_2O_3 and/or Fe_2O_3 . Part I, *Journal of Non Crystalline Solids*, Vol. 289, p : 204-213, 2001.

ANNEXE A – FICHES JCPDS DES ETALONS D'IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES EN ANALYSE DRX

Fiche JCPDS : 01-085-0183

Name and formula

Reference code: 01-085-0183
ICSD name: Rubidium Boron Phosphide
Empirical formula: BP_2Rb_3
Chemical formula: $\text{Rb}_3 (\text{BP}_2)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: C2/c
Space group number: 15

a (Å): 9,5330
b (Å): 9,2290
c (Å): 9,4180
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 110,5300
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 2,82
Volume of cell (10⁶ pm³): 775,97
Z: 4,00
RIR: 1,60

Subfiles and Quality

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

Comments

CSD collection code: 402084

References

Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure:

Somer, M., Carrillo-Cabrera, W., Peters, E.-M., Peters, K., von Schnering, H.G., *Z. Kristallogr.*, **210**, 779, (1995)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6,41665	13,790	5,0
2	-1	1	1	5,95123	14,874	0,1
3	1	1	1	4,65997	19,029	15,2
4	0	2	0	4,61450	19,219	5,1
5	2	0	0	4,46377	19,874	8,3
6	0	0	2	4,40993	20,119	10,3
7	-1	1	2	4,15612	21,362	14,9
8	0	2	1	4,08870	21,719	24,3
9	-2	0	2	3,89317	22,824	86,8
10	-2	2	1	3,29351	27,052	47,9
11	1	1	2	3,26994	27,250	55,8
12	2	2	0	3,20833	27,784	73,9
13	0	2	2	3,18816	27,963	100,0
14	-3	1	1	3,00429	29,713	60,0
15	-2	2	2	2,97140	30,050	95,0
16	1	3	0	2,90850	30,715	38,9
17	-1	3	1	2,86112	31,237	23,1
18	3	1	0	2,83225	31,564	43,7
19	2	0	2	2,69936	33,161	61,7
20	1	3	1	2,67285	33,500	64,4
21	-1	3	2	2,56649	34,932	5,8
22	-2	2	3	2,50470	35,822	7,3
23	-3	1	3	2,49853	35,914	6,2
24	0	2	3	2,47948	36,199	3,2
25	3	1	1	2,46751	36,381	1,6
26	-4	0	2	2,35110	38,250	0,8
27	2	2	2	2,32742	38,655	5,5
28	1	3	2	2,30972	38,963	4,5
29	-1	1	4	2,26840	39,702	3,8
30	0	4	1	2,23189	40,380	5,1
31	-3	3	1	2,21014	40,795	6,5
32	0	0	4	2,20496	40,895	17,2
33	-1	3	3	2,19695	41,051	13,0

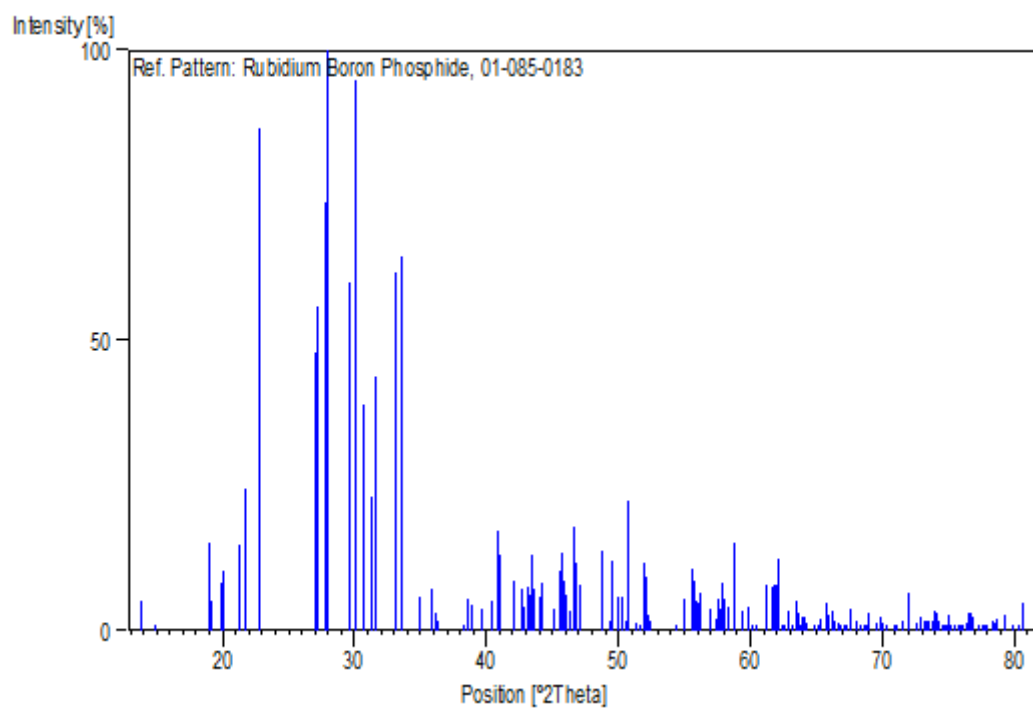
34	-3	3	2	2,14887	42,012	8,7
35	-3	1	4	2,11548	42,708	7,1
36	-4	2	1	2,10848	42,856	4,2
37	-4	2	2	2,09486	43,149	7,5
38	3	1	2	2,08728	43,313	6,2
39	-2	2	4	2,07806	43,515	13,0
40	-2	4	1	2,07133	43,664	7,3
41	2	4	0	2,04964	44,150	5,8
42	0	4	2	2,04435	44,271	8,2
43	4	2	0	2,00921	45,087	3,7
44	0	2	4	1,98950	45,559	10,3
45	-2	4	2	1,98374	45,698	13,3
46	-4	2	3	1,97444	45,926	8,7
47	3	3	1	1,96812	46,082	6,1
48	1	3	3	1,95878	46,314	3,4
49	-4	0	4	1,94659	46,621	18,0
50	1	1	4	1,94037	46,780	11,7
51	2	2	3	1,93785	46,844	10,1
52	2	4	1	1,92912	47,069	7,7
53	-5	1	2	1,86418	48,813	13,7
54	-5	1	1	1,84513	49,351	1,7
55	4	2	1	1,83742	49,572	12,0
56	-2	4	3	1,82487	49,936	5,8
57	0	4	3	1,81505	50,225	5,7
58	-5	1	3	1,80336	50,573	1,8
59	-1	5	1	1,79603	50,794	22,3
60	-3	3	4	1,77506	51,438	1,2
61	3	1	3	1,76631	51,711	0,7
62	4	0	2	1,75830	51,965	11,7
63	2	4	2	1,75300	52,134	9,1
64	2	0	4	1,74839	52,281	2,7
65	-2	2	5	1,74223	52,480	1,8
66	-5	1	4	1,68325	54,468	0,9
67	1	3	4	1,66776	55,017	5,3
68	-4	4	1	1,65335	55,537	10,8
69	0	2	5	1,64769	55,745	8,6
70	4	2	2	1,64311	55,914	5,0
71	-2	4	4	1,63856	56,083	4,8
72	2	2	4	1,63497	56,217	6,6
73	5	1	1	1,61626	56,926	3,8

74	4	4	0	1,60416	57,395	1,9
75	1	1	5	1,60086	57,525	5,5
76	-3	5	1	1,59603	57,715	3,9
77	-1	5	3	1,59101	57,915	8,1
78	-6	0	2	1,58867	58,008	5,3
79	-4	4	3	1,58630	58,103	5,5
80	-5	3	3	1,57835	58,424	4,2
81	-2	0	6	1,56926	58,795	15,0
82	3	3	3	1,55332	59,459	3,3
83	5	3	0	1,54425	59,844	4,2
84	-5	1	5	1,53556	60,217	0,3
85	-3	1	6	1,53014	60,453	0,4
86	4	4	1	1,51231	61,242	8,0
87	-3	5	3	1,50420	61,608	7,6
88	-6	0	4	1,50145	61,733	4,8
89	3	5	1	1,49736	61,920	7,8
90	-5	3	4	1,49593	61,986	8,0
91	1	5	3	1,49323	62,110	12,4
92	-2	2	6	1,48570	62,460	1,1
93	-6	2	3	1,48412	62,534	1,0
94	-6	2	1	1,47754	62,844	3,3
95	0	0	6	1,46998	63,205	0,8
96	5	1	2	1,46504	63,443	5,2
97	-2	6	1	1,46194	63,593	3,2
98	4	2	3	1,45812	63,779	1,1
99	2	6	0	1,45425	63,969	2,4
100	0	6	2	1,45236	64,062	2,3
101	-1	5	4	1,44925	64,216	1,2
102	1	3	5	1,43721	64,819	0,7
103	-2	6	2	1,43056	65,158	0,4
104	-6	2	4	1,42778	65,300	1,9
105	-4	2	6	1,41889	65,761	4,7
106	6	2	0	1,41613	65,906	2,6
107	2	6	1	1,40926	66,268	3,3
108	-3	5	4	1,40688	66,395	1,8
109	0	4	5	1,40063	66,729	1,4
110	4	4	2	1,39852	66,843	1,0
111	2	4	4	1,39349	67,117	0,6
112	-5	3	5	1,38940	67,340	0,4
113	-5	1	6	1,38547	67,557	3,7

114	-1	3	6	1,37679	68,041	1,6
115	-4	4	5	1,37125	68,354	0,7
116	-2	6	3	1,36704	68,594	0,4
117	0	6	3	1,36290	68,831	0,7
118	1	1	6	1,36017	68,989	2,9
119	4	0	4	1,34968	69,602	1,2
120	-6	2	5	1,34499	69,880	2,3
121	-7	1	3	1,34211	70,052	1,2
122	5	3	2	1,33650	70,389	0,2
123	-3	1	7	1,32744	70,942	0,2
124	-5	5	2	1,32508	71,087	0,3
125	5	1	3	1,31818	71,516	1,6
126	-7	1	4	1,30979	72,046	6,4
127	-1	7	1	1,29992	72,680	1,2
128	-3	5	5	1,29652	72,901	2,5
129	-6	4	1	1,29213	73,189	1,7
130	-4	6	1	1,29031	73,309	1,5
131	3	5	3	1,28848	73,430	1,4
132	-4	6	2	1,28717	73,517	1,8
133	5	5	0	1,28324	73,780	1,8
134	1	7	1	1,28079	73,944	3,3
135	4	4	3	1,27912	74,057	3,2
136	-5	3	6	1,27527	74,318	1,6
137	2	0	6	1,27014	74,669	0,6
138	-1	7	2	1,26853	74,780	0,6
139	4	6	0	1,26652	74,919	0,6
140	7	1	0	1,26336	75,139	2,6
141	-4	2	7	1,26169	75,256	1,1
142	-6	4	4	1,25767	75,538	0,7
143	-7	1	5	1,25378	75,814	1,0
144	-4	4	6	1,25235	75,916	0,6
145	6	4	0	1,25045	76,052	0,7
146	-6	2	6	1,24926	76,137	0,7
147	-5	1	7	1,24655	76,333	1,4
148	-7	3	2	1,24305	76,586	3,2
149	2	4	5	1,24179	76,678	3,1
150	0	4	6	1,23974	76,828	2,5
151	6	2	2	1,23365	77,277	0,2
152	-3	3	7	1,22959	77,580	0,3
153	5	5	1	1,22666	77,800	0,2

154	2	2	6	1,22460	77,956	0,2
155	4	6	1	1,21997	78,308	1,6
156	3	3	5	1,21775	78,479	1,4
157	-1	7	3	1,21553	78,650	1,9
158	-1	3	7	1,20757	79,270	2,7
159	-6	4	5	1,20066	79,817	0,4
160	7	1	1	1,19374	80,374	0,4
161	6	4	1	1,19027	80,656	4,9

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-084-2302

Name and formula

Reference code: 01-084-2302
ICSD name: Sodium Aluminum Arsenide
Empirical formula: $\text{Al}_2\text{As}_3\text{Na}_2$
Chemical formula: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{As}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: P21/c
Space group number: 14
a (Å): 13,1140
b (Å): 6,7100
c (Å): 14,4480
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 3,39
Volume of cell (10⁶ pm³): 1271,35
Z: 8,00
RIR: 0,84

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 300193

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Cordier, G., Ochmann, H., *Z. Kristallogr.*, **197**, 283, (1991)

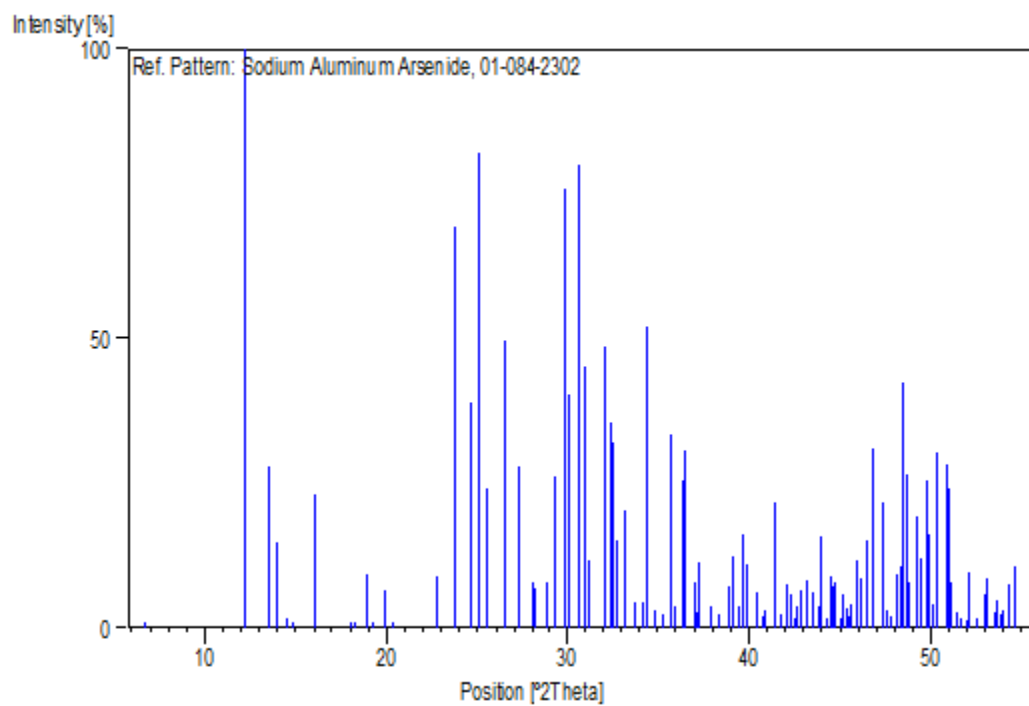
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	13,11400	6,735	0,4
2	0	0	2	7,22400	12,242	100,0
3	2	0	0	6,55700	13,493	27,8
4	1	0	2	6,32748	13,985	14,9
5	0	1	1	6,08571	14,543	1,5
6	1	1	0	5,97347	14,818	0,2
7	1	1	1	5,52026	16,043	23,2
8	0	1	2	4,91637	18,029	0,2
9	2	0	2	4,85522	18,258	0,5
10	2	1	0	4,68966	18,908	9,3
11	-1	1	2	4,60350	19,265	0,2
12	-2	1	1	4,46056	19,889	6,5
13	3	0	0	4,37133	20,299	0,2
14	0	1	3	3,91255	22,709	8,8
15	-3	0	2	3,73993	23,772	69,3
16	0	0	4	3,61200	24,627	38,9
17	-3	1	1	3,55036	25,062	82,3
18	-1	0	4	3,48233	25,559	24,2
19	2	1	3	3,35987	26,508	49,8
20	0	2	1	3,26805	27,267	28,0
21	-1	2	1	3,17106	28,117	7,7
22	-2	0	4	3,16374	28,184	6,8
23	1	1	4	3,09087	28,862	7,7
24	0	2	2	3,04285	29,328	26,2
25	2	2	0	2,98674	29,892	75,8
26	-1	2	2	2,96411	30,125	40,2
27	-3	1	3	2,91534	30,642	80,2
28	-4	1	1	2,88631	30,957	45,2
29	-2	1	4	2,86161	31,231	11,6
30	3	0	4	2,78443	32,120	48,5
31	-2	2	2	2,76013	32,411	35,6
32	0	2	3	2,75287	32,499	31,9
33	-4	1	2	2,72764	32,808	15,0
34	1	2	3	2,69415	33,227	20,3
35	0	1	5	2,65397	33,745	4,5
36	-3	2	1	2,61744	34,231	4,5
37	-1	1	5	2,60123	34,451	52,0
38	-3	1	4	2,57179	34,857	3,2

39	-2	2	3	2,53824	35,333	2,2
40	-4	1	3	2,51290	35,701	33,3
41	-3	2	2	2,49738	35,931	3,9
42	5	0	2	2,46534	36,414	25,4
43	-2	1	5	2,45818	36,524	30,5
44	-4	0	4	2,42761	37,000	8,0
45	1	2	4	2,41610	37,183	2,8
46	5	1	1	2,40800	37,313	11,2
47	1	0	6	2,36840	37,960	3,6
48	4	2	0	2,34483	38,357	2,5
49	-5	1	2	2,31409	38,887	7,2
50	-2	2	4	2,30175	39,104	12,5
51	4	1	4	2,28280	39,442	3,7
52	-3	1	5	2,26859	39,699	16,2
53	2	0	6	2,26039	39,849	11,0
54	-4	2	2	2,23028	40,410	6,1
55	0	3	1	2,21034	40,791	2,0
56	1	3	0	2,20483	40,897	3,0
57	-1	3	1	2,17959	41,393	21,8
58	-1	2	5	2,15957	41,794	2,2
59	2	1	6	2,14211	42,151	7,4
60	0	3	2	2,13660	42,265	5,7
61	-5	0	4	2,12230	42,564	1,7
62	2	3	0	2,11690	42,677	3,7
63	1	3	2	2,10822	42,862	6,4
64	-6	0	2	2,09201	43,211	8,3
65	6	1	0	2,07820	43,512	6,1
66	-4	1	5	2,06280	43,854	3,7
67	6	1	1	2,05702	43,984	15,7
68	-5	2	1	2,04551	44,244	1,6
69	-2	3	2	2,03147	44,566	9,0
70	0	3	3	2,02857	44,633	7,2
71	-5	1	4	2,02350	44,751	8,0
72	-3	1	6	2,01210	45,019	1,5
73	-1	3	3	2,00473	45,193	5,9
74	6	1	2	1,99719	45,373	3,5
75	3	3	0	1,99116	45,519	2,1
76	-5	2	2	1,98665	45,628	4,1
77	-3	3	1	1,97251	45,973	11,8
78	-4	2	4	1,96675	46,116	8,7

79	1	1	7	1,95083	46,514	15,1
80	-4	0	6	1,94076	46,770	31,0
81	-2	3	3	1,93795	46,842	21,3
82	-3	3	2	1,91957	47,317	21,7
83	-6	1	3	1,90812	47,619	2,9
84	0	3	4	1,90160	47,792	1,9
85	2	1	7	1,88913	48,128	9,4
86	1	3	4	1,88192	48,324	10,5
87	-2	2	6	1,87462	48,524	42,5
88	-6	0	4	1,86996	48,653	26,4
89	-5	1	5	1,86552	48,776	7,8
90	4	3	0	1,84765	49,279	19,1
91	-3	3	3	1,84009	49,495	12,0
92	4	3	1	1,83133	49,748	25,3
93	-2	3	4	1,82635	49,893	16,2
94	-4	2	5	1,82077	50,056	4,2
95	-7	0	2	1,81344	50,273	30,3
96	-5	2	4	1,79357	50,869	28,2
97	-1	0	8	1,78911	51,005	24,1
98	-3	2	6	1,78562	51,112	7,7
99	6	2	2	1,77380	51,477	2,7
100	0	3	5	1,76872	51,636	1,6
101	0	2	7	1,75797	51,975	1,2
102	1	3	5	1,75285	52,138	9,7
103	2	0	8	1,74116	52,515	1,7
104	1	1	8	1,72872	52,922	5,7
105	-4	3	3	1,72505	53,044	8,6
106	-6	2	3	1,71175	53,488	2,7
107	2	3	5	1,70768	53,626	4,9
108	5	3	0	1,70187	53,824	2,4
109	-2	2	7	1,69800	53,956	3,1
110	-5	3	1	1,69018	54,226	7,4
111	-6	1	5	1,68717	54,331	7,4
112	5	2	5	1,68080	54,554	10,6

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 00-031-0296

Name and formula

Reference code: 00-031-0296

PDF index name: Calcium Rareearth Uranium Phosphate

Empirical formula: $\text{Ca}_{0.20}\text{Ln}_{0.60}\text{O}_4\text{PU}_{0.20}$

Chemical formula: $(\text{Ln}_{0.6}\text{U}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{PO}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic

Space group: P21/n

Space group number: 14

a (Å): 6,7160

b (Å): 6,9250

c (Å): 6,4080

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 103,7800

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,33

Volume of cell (10⁶ pm³): 289,45

Z: 4,00

RIR: 0,78

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Quality: Star (S)

Comments

General comments: For formula: Ln = 0.36 Nd, 0.17 Ce, 0.13 La, 0.13 Pr, 0.12 Y, 0.07 Sm, 0.02 Gd.

Sample preparation: Solutions of Ca, Ln and (UO₂)₊₂ nitrates and NH₄H₂PO₄ were dried and then calcined at 600 C, pelletized and fired at 1200 C for 48 hours.

Structure: Isostructural with the mineral monazite.

References

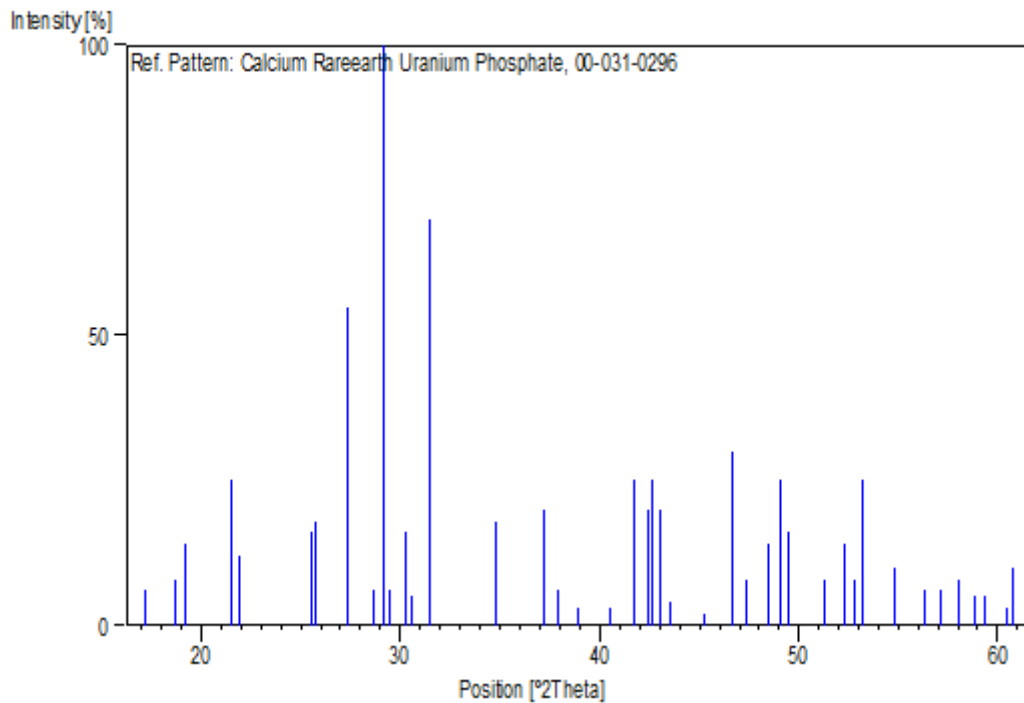
Primary reference: Pfoertsch, D., McCarthy, Penn State Univ., University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1978)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	-1	0	1	5,16000	17,171	6,0
2	-1	1	0	4,75000	18,666	8,0
3	0	1	1	4,63000	19,154	14,0
4	-1	1	1	4,14000	21,446	25,0
5	1	0	1	4,05000	21,929	12,0
6	1	1	1	3,49000	25,502	16,0
7	0	2	0	3,46000	25,727	18,0
8	2	0	0	3,26200	27,318	55,0
9	0	0	2	3,11200	28,662	6,0
10	-1	2	0	3,05900	29,170	100,0
11	0	2	1	3,02600	29,495	6,0
12	2	1	0	2,95100	30,262	16,0
13	-2	1	1	2,92100	30,581	5,0
14	-1	1	2	2,83800	31,498	70,0
15	-2	0	2	2,58000	34,743	18,0
16	-2	1	2	2,41700	37,169	20,0
17	-2	2	0	2,37400	37,867	6,0
18	-1	2	2	2,31400	38,888	3,0
19	-3	0	1	2,22400	40,529	3,0
20	0	3	1	2,16500	41,685	25,0
21	-1	0	3	2,12900	42,423	20,0
22	-3	1	1	2,11800	42,654	25,0
23	2	2	1	2,10100	43,016	20,0
24	3	1	0	2,07500	43,583	4,0
25	1	3	1	2,00500	45,187	2,0
26	2	1	2	1,94300	46,713	30,0

27	3	0	1	1,91600	47,411	8,0
28	-2	3	1	1,87700	48,459	14,0
29	0	3	2	1,85400	49,099	25,0
30	3	2	0	1,84200	49,440	16,0
31	0	2	3	1,78000	51,285	8,0
32	2	2	2	1,74700	52,326	14,0
33	0	4	0	1,73100	52,847	8,0
34	-2	3	2	1,72000	53,212	25,0
35	-1	4	0	1,67400	54,794	10,0
36	-4	1	1	1,63200	56,328	6,0
37	-4	0	2	1,61100	57,129	6,0
38	-4	1	0	1,58700	58,075	8,0
39	-4	1	2	1,56900	58,806	5,0
40	0	0	4	1,55600	59,346	5,0
41	-2	4	0	1,52900	60,503	3,0
42	2	3	2	1,52200	60,810	10,0

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-073-0615

Name and formula

Reference code: 01-073-0615
ICSD name: Calcium Lanthanum Iron Oxide
Empirical formula: CaFeLaO₄
Chemical formula: CaLaFeO₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Cmca
Space group number: 64
a (Å): 12,3400
b (Å): 5,4720
c (Å): 5,4720
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,37
Volume of cell (10⁶ pm³): 369,49
Z: 4,00

RIR: 5,13

Status, subfiles and quality

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

Comments

ICSD collection code: 023008
Test from ICSD: At least one TF missing.

References

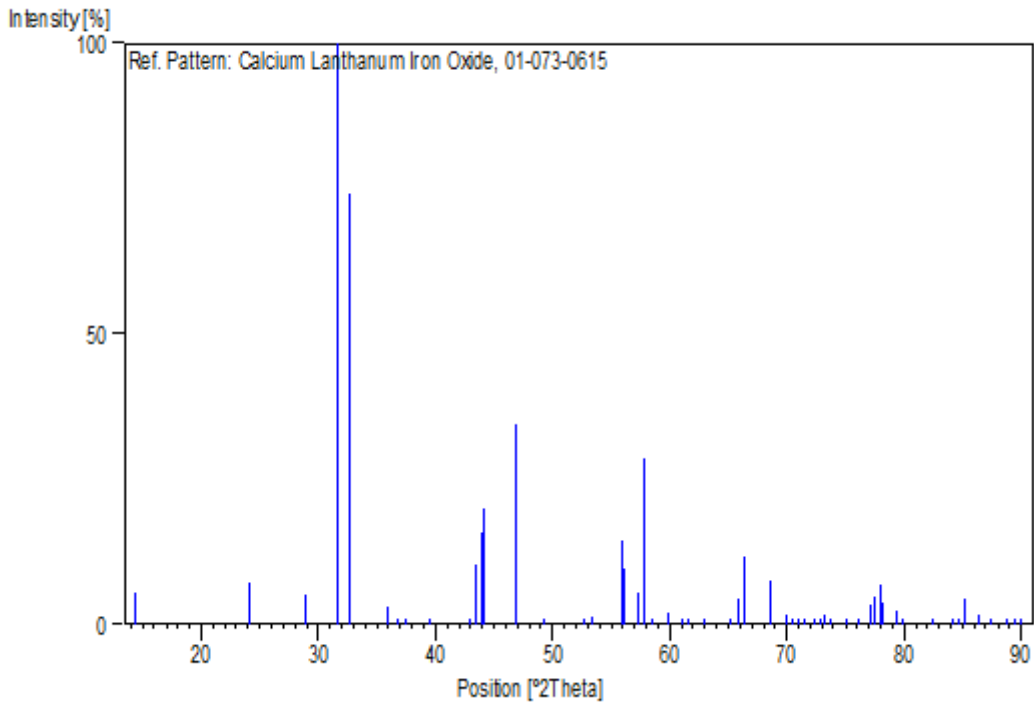
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Nguyen T.D., Vlasse, M., Perrin, M., le Flem, G., *J. Solid State Chem.*, **32**, 1, (1980)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	6,17000	14,344	5,6
2	1	1	1	3,69205	24,085	7,3
3	4	0	0	3,08500	28,919	5,1
4	3	1	1	2,81833	31,724	100,0
5	0	0	2	2,73600	32,705	74,2
6	2	2	0	2,50112	35,875	3,1
7	0	2	1	2,44715	36,694	0,1
8	1	1	2	2,40041	37,435	0,2
9	2	2	1	2,27477	39,587	0,2
10	3	1	2	2,10310	42,971	0,2
11	5	1	1	2,08076	43,456	10,4
12	6	0	0	2,05667	43,991	15,9
13	4	0	2	2,04696	44,211	20,1
14	0	2	2	1,93464	46,927	34,4
15	2	2	2	1,84602	49,325	0,3
16	5	1	2	1,73772	52,627	0,1
17	1	1	3	1,71363	53,425	1,3
18	6	0	2	1,64399	55,881	14,5
19	4	2	2	1,63902	56,065	9,7
20	7	1	1	1,60421	57,394	5,3
21	3	1	3	1,59501	57,756	28,7
22	6	2	1	1,57446	58,582	0,1
23	8	0	0	1,54250	59,919	1,9
24	0	2	3	1,51766	61,003	0,1
25	1	3	2	1,50631	61,512	0,1
26	2	2	3	1,47373	63,025	0,1
27	7	1	2	1,43037	65,168	0,1
28	5	3	1	1,41684	65,868	4,3
29	6	2	2	1,40916	66,273	11,8
30	0	0	4	1,36800	68,539	7,5
31	8	2	0	1,34367	69,959	1,8
32	2	4	0	1,33557	70,446	0,1
33	0	4	1	1,32715	70,960	0,1
34	1	1	4	1,31955	71,431	0,1
35	8	2	1	1,30491	72,358	0,1
36	2	4	1	1,29748	72,839	0,1
37	5	3	2	1,29237	73,173	1,5
38	1	3	3	1,28278	73,810	0,4

39	3	1	4	1,26304	75,161	0,1
40	4	0	4	1,25056	76,044	1,1
41	7	3	1	1,23489	77,185	3,5
42	3	3	3	1,23068	77,499	4,9
43	0	2	4	1,22358	78,033	6,9
44	6	2	3	1,22117	78,217	3,6
45	8	2	2	1,20607	79,388	2,4
46	2	4	2	1,20020	79,854	0,2
47	5	1	4	1,16887	82,449	0,1
48	7	3	2	1,15015	84,094	0,1
49	5	3	3	1,14308	84,735	0,7
50	6	4	0	1,13904	85,106	4,5
51	4	4	2	1,13738	85,260	3,5
52	10	2	0	1,12488	86,437	1,8
53	6	4	1	1,11514	87,381	0,1
54	10	2	1	1,10184	88,710	0,1
55	0	4	3	1,09440	89,474	0,1
56	1	3	4	1,09012	89,921	0,1

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-070-1066

Name and formula

Reference code: 01-070-1066
ICSD name: Rubidium Cesium Oxide
Empirical formula: Cs₁₁O₃Rb₇
Chemical formula: Rb₇Cs₁₁O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: P212121
Space group number: 19
a (Å): 32,3812
b (Å): 21,8770
c (Å): 9,0250
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 2,19
Volume of cell (10⁶ pm³): 6393,34
Z: 4,00
RIR: 2,25

Status, subfiles and quality

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

Comments

ICSD collection code: 002170
Test from ICSD: At least one TF implausible.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Simon, A., Braemer, W., Deiseroth, H.J., *Inorg. Chem.*, **17**, 875, (1978)

Peak list

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

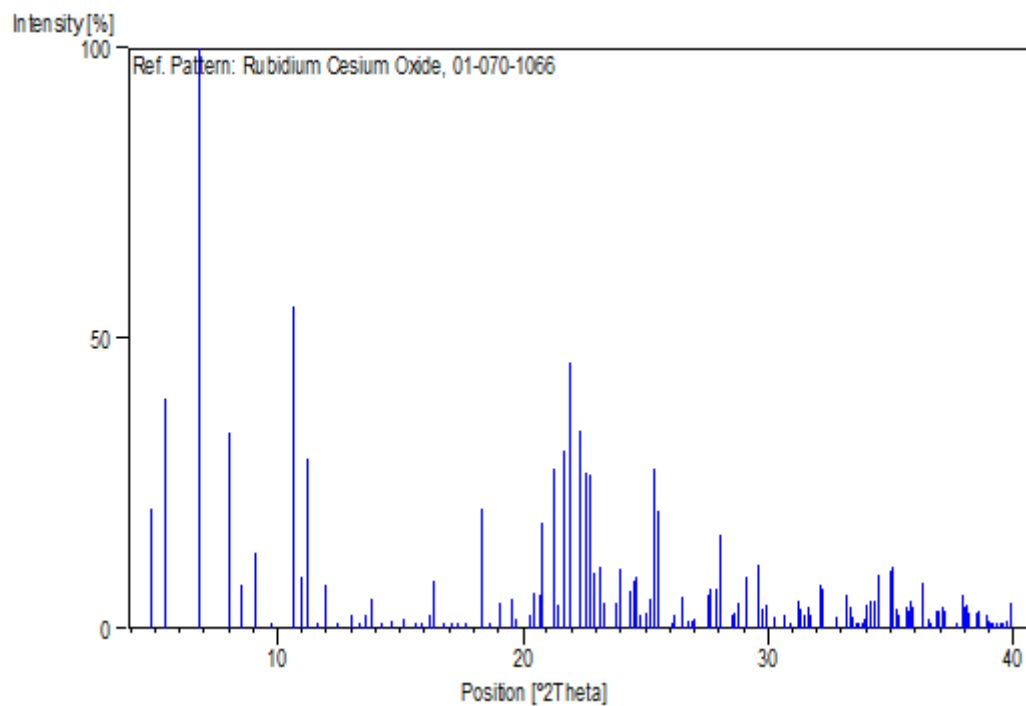
1	1	1	0	18,12760	4,871	20,6
2	2	0	0	16,19060	5,454	39,6
3	2	1	0	13,01420	6,787	100,0
4	0	2	0	10,93850	8,076	33,9
5	1	2	0	10,36320	8,525	7,4
6	3	1	0	9,67969	9,129	13,0
7	2	2	0	9,06380	9,750	0,9
8	0	1	1	8,34296	10,595	55,5
9	4	0	0	8,07911	10,942	8,8
10	2	0	1	7,88302	11,215	29,2
11	4	1	0	7,59218	11,646	0,5
12	2	1	1	7,41624	11,924	7,5
13	1	3	0	7,11416	12,432	0,5
14	1	2	1	6,80591	12,997	2,4
15	2	3	0	6,64903	13,305	0,7
16	4	2	0	6,50711	13,597	2,5
17	2	2	1	6,39531	13,836	5,0
18	5	1	0	6,20986	14,251	1,1
19	3	3	0	6,02621	14,688	1,3
20	3	2	1	5,85022	15,132	1,8
21	0	3	1	5,67211	15,610	0,1
22	1	3	1	5,57276	15,890	0,4
23	0	4	0	5,46925	16,193	2,5
24	6	0	0	5,39287	16,424	8,2
25	4	2	1	5,27822	16,783	0,2
26	2	4	0	5,18159	17,099	0,1
27	5	1	1	5,11581	17,320	0,3
28	3	3	1	5,02104	17,650	0,3
29	5	3	0	4,83985	18,316	20,8
30	5	2	1	4,74164	18,699	0,6
31	4	3	1	4,64532	19,090	4,4
32	6	1	1	4,53142	19,575	5,1
33	2	4	1	4,49363	19,741	1,8
34	1	1	2	4,37887	20,264	2,3
35	2	0	2	4,34683	20,415	6,3
36	3	4	1	4,29175	20,679	5,7
37	5	3	1	4,26693	20,801	18,3
38	5	4	0	4,17854	21,246	27,5
39	1	2	2	4,13729	21,460	4,1
40	3	1	2	4,08991	21,712	30,8

41	3	5	0	4,05491	21,902	45,9
42	8	1	0	3,98010	22,319	34,1
43	4	0	2	3,93711	22,566	27,0
44	6	3	1	3,90985	22,725	26,4
45	4	1	2	3,87905	22,908	9,5
46	4	5	0	3,84150	23,135	10,5
47	1	3	2	3,81058	23,325	4,4
48	2	3	2	3,73381	23,812	4,4
49	4	2	2	3,70812	23,979	10,2
50	5	1	2	3,65047	24,364	6,6
51	5	5	0	3,62552	24,534	8,2
52	3	3	2	3,61557	24,602	8,9
53	7	3	1	3,58486	24,816	2,2
54	2	6	0	3,55708	25,013	2,8
55	8	3	0	3,53903	25,143	5,2
56	5	2	2	3,50694	25,377	27,7
57	0	4	2	3,48071	25,571	20,4
58	6	1	2	3,41777	26,051	1,1
59	2	4	2	3,40296	26,166	2,5
60	5	5	1	3,36421	26,473	5,4
61	4	6	0	3,32451	26,795	1,4
62	3	4	2	3,31272	26,892	1,3
63	5	3	2	3,30127	26,987	1,5
64	10	0	0	3,23812	27,523	5,8
65	9	3	0	3,22615	27,628	7,0
66	9	2	1	3,19552	27,898	6,9
67	7	5	0	3,17722	28,062	16,1
68	6	3	2	3,12655	28,526	2,3
69	4	6	1	3,11959	28,591	2,7
70	7	2	2	3,09791	28,795	4,3
71	5	4	2	3,06594	29,102	9,0
72	10	1	1	3,01610	29,594	10,9
73	5	6	1	2,99693	29,788	3,4
74	8	1	2	2,98493	29,910	4,1
75	7	3	2	2,95339	30,237	2,1
76	11	1	0	2,91556	30,639	2,3
77	1	2	3	2,88907	30,927	0,3
78	6	6	1	2,86357	31,210	4,8
79	2	2	3	2,85182	31,341	3,4
80	0	6	2	2,83606	31,520	2,5

81	5	5	2	2,82631	31,632	3,7
82	4	0	3	2,81468	31,766	2,2
83	8	3	2	2,78476	32,116	7,6
84	11	1	1	2,77601	32,220	6,9
85	7	6	1	2,72947	32,785	1,9
86	12	0	0	2,69843	33,173	5,7
87	3	3	3	2,68703	33,318	3,6
88	12	1	0	2,67814	33,432	2,0
89	10	4	1	2,66238	33,635	0,5
90	9	5	1	2,65594	33,719	0,6
91	3	8	0	2,64724	33,834	0,9
92	8	4	2	2,63911	33,941	1,8
93	10	0	2	2,63085	34,051	4,1
94	9	3	2	2,62464	34,134	4,7
95	10	1	2	2,61203	34,304	4,6
96	5	6	2	2,59788	34,496	9,3
97	3	4	3	2,56065	35,014	10,1
98	5	3	3	2,55535	35,089	10,6
99	3	8	1	2,54342	35,259	3,4
100	2	7	2	2,53750	35,344	2,3
101	5	8	0	2,51924	35,609	3,8
102	6	6	2	2,51052	35,736	3,1
103	7	1	3	2,50535	35,813	4,6
104	10	5	1	2,49942	35,901	3,8
105	13	1	0	2,47487	36,269	7,8
106	7	2	3	2,45747	36,535	1,6
107	2	5	3	2,45037	36,644	1,1
108	6	8	0	2,43674	36,857	3,2
109	13	2	0	2,42869	36,983	3,1
110	10	6	0	2,42116	37,103	3,7
111	3	5	3	2,41449	37,209	3,1
112	8	7	1	2,38344	37,712	0,8
113	3	9	0	2,37139	37,911	5,8
114	9	5	2	2,36628	37,996	3,7
115	9	7	0	2,35944	38,110	4,1
116	7	8	0	2,35406	38,200	2,6
117	0	8	2	2,33870	38,461	2,7
118	1	8	2	2,33262	38,565	3,2
119	4	9	0	2,32809	38,643	2,2
120	5	5	3	2,31512	38,869	2,3

121	9	0	3	2,30788	38,995	1,3
122	12	1	2	2,30307	39,080	0,8
123	2	6	3	2,29700	39,188	1,0
124	8	3	3	2,29212	39,275	0,7
125	13	3	1	2,28064	39,480	0,8
126	5	9	0	2,27576	39,569	0,7
127	12	2	2	2,26571	39,752	1,4
128	0	0	4	2,25625	39,925	4,4

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-082-1047

Name and formula

Reference code: 01-082-1047
ICSD name: Zinc Aluminum Iron Oxide
Empirical formula: AlFeO₄Zn
Chemical formula: Zn (AlFe) O₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227
a (Å): 8,2682
b (Å): 8,2682
c (Å): 8,2682
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 4,99
Volume of cell (10⁶ pm³): 565,24
Z: 8,00
RIR: 4,60

Status, subfiles and quality

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

Comments

ICSD collection code: 075102

References

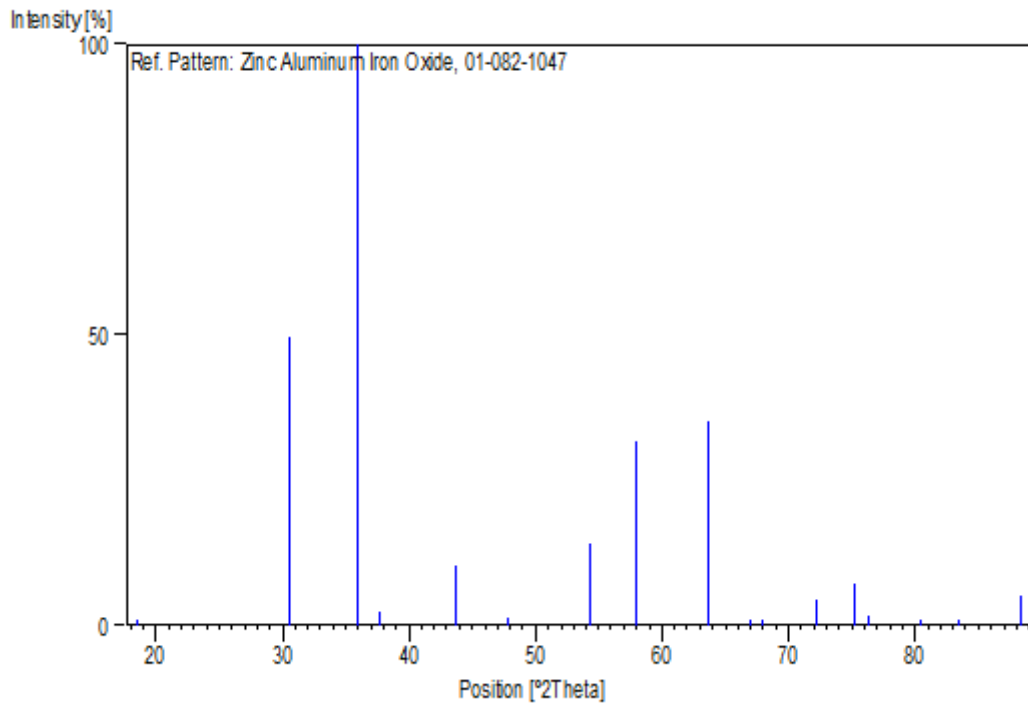
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Waerenborgh, J.C., Figueiredo, M.O., Cabral, J.M.P., Pereira, L.C.J.,
J. Solid State Chem., **111**, 300, (1994)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,77365	18,572	1,1
2	2	2	0	2,92325	30,557	49,6
3	3	1	1	2,49296	35,997	100,0
4	2	2	2	2,38682	37,656	2,3

5	4	0	0	2,06705	43,759	10,3
6	3	3	1	1,89686	47,919	1,3
7	4	2	2	1,68774	54,311	14,1
8	5	1	1	1,59122	57,906	31,8
9	4	4	0	1,46163	63,608	35,2
10	5	3	1	1,39758	66,894	0,1
11	4	4	2	1,37803	67,971	0,1
12	6	2	0	1,30732	72,203	4,5
13	5	3	3	1,26089	75,312	7,3
14	6	2	2	1,24648	76,338	1,7
15	4	4	4	1,19341	80,401	0,8
16	7	1	1	1,15778	83,415	0,2
17	6	4	2	1,10488	88,402	5,2

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-073-1954

Name and formula

Reference code: 01-073-1954
ICSD name: Zinc Phosphide
Empirical formula: P_2Zn_3
Chemical formula: Zn_3P_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: P4232
Space group number: 208
a (Å): 5,6800
b (Å): 5,6800
c (Å): 5,6800
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 4,68
Volume of cell (10⁶ pm³): 183,25
Z: 2,00
RIR: 6,36

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 024487
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

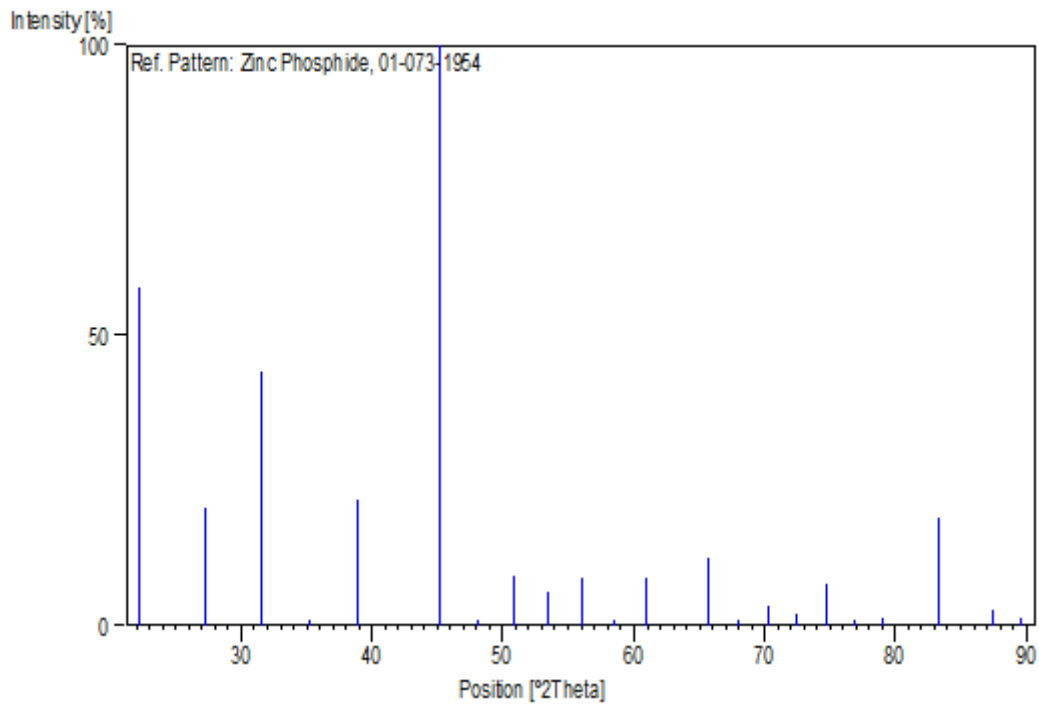
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Passerini, L., *Gazz. Chim. Ital.*, **58**, 655, (1928)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	4,01637	22,115	58,3
2	1	1	1	3,27935	27,171	20,3
3	2	0	0	2,84000	31,475	43,8

4	2	1	0	2,54017	35,306	0,1
5	2	1	1	2,31885	38,804	21,6
6	2	2	0	2,00818	45,111	100,0
7	2	2	1	1,89333	48,014	0,1
8	3	1	0	1,79617	50,790	8,4
9	3	1	1	1,71258	53,460	5,9
10	2	2	2	1,63967	56,041	8,3
11	3	2	0	1,57535	58,546	0,1
12	3	2	1	1,51804	60,986	8,2
13	4	0	0	1,42000	65,703	11,8
14	4	1	0	1,37760	67,996	0,1
15	4	1	1	1,33879	70,251	3,4
16	3	3	1	1,30308	72,476	1,9
17	4	2	0	1,27009	74,673	7,2
18	4	2	1	1,23948	76,847	0,1
19	3	3	2	1,21098	79,003	1,4
20	4	2	2	1,15943	83,269	18,5
21	5	1	0	1,11394	87,499	2,8
22	5	1	1	1,09312	89,607	1,2

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-074-1297

Name and formula

Reference code: 01-074-1297
ICSD name: Strontium Zirconium Oxide
Empirical formula: O₃SrZr
Chemical formula: SrZrO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: P23
Space group number: 195
a (Å): 4,0930
b (Å): 4,0930
c (Å): 4,0930
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,49
Volume of cell (10⁶ pm³): 68,57
Z: 1,00
RIR: 11,45

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 027046
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

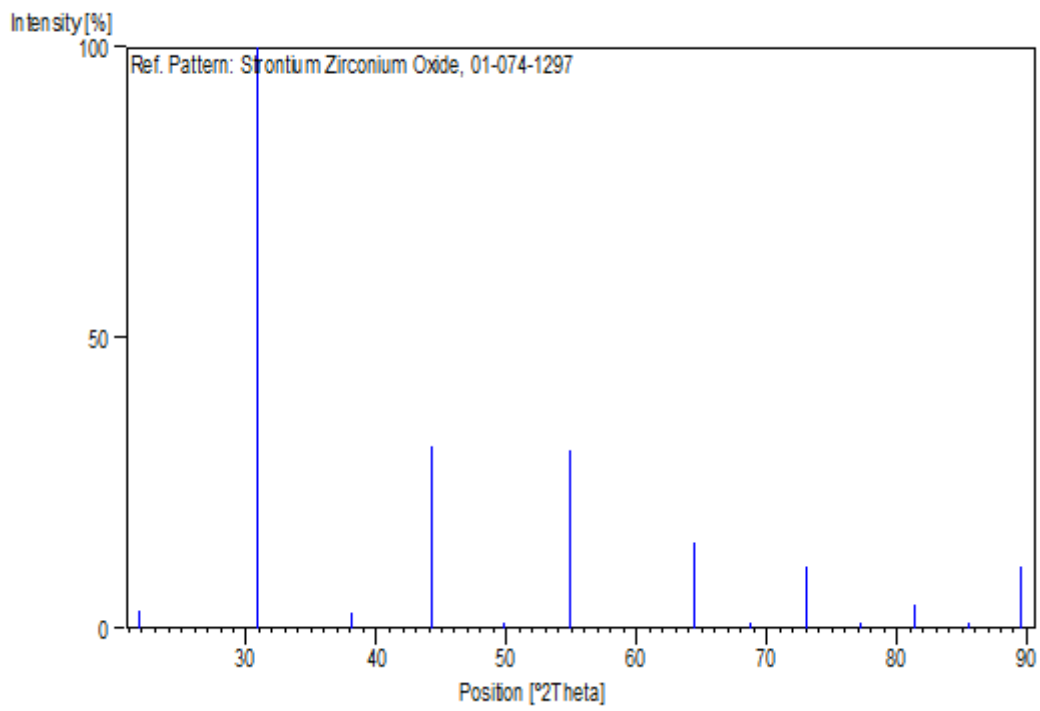
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Megaw, H.D., *Proc. Phys. Soc., London*, **58**, 133, (1946)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	4,09300	21,695	2,9
2	1	1	0	2,89419	30,871	100,0
3	1	1	1	2,36309	38,049	2,7
4	2	0	0	2,04650	44,222	31,2

5	0	1	2	1,83045	49,773	0,6
6	2	1	1	1,67096	54,902	30,8
7	2	2	0	1,44709	64,323	14,8
8	2	2	1	1,36433	68,749	0,2
9	0	1	3	1,29432	73,045	10,6
10	3	1	1	1,23409	77,245	0,3
11	2	2	2	1,18155	81,376	4,0
12	0	2	3	1,13519	85,463	0,1
13	1	2	3	1,09390	89,526	10,5

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-072-1764

Name and formula

Reference code: 01-072-1764
ICSD name: Potassium Iron Fluoride
Empirical formula: F_6FeK_3
Chemical formula: K_3FeF_6

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 8,5800
b (Å): 8,5800
c (Å): 8,5800
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 2,39
Measured density (g/cm³): 2,98
Volume of cell (10⁶ pm³): 631,63
Z: 4,00
RIR: 4,04

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 019070
Test from ICSD: At least one TF missing.
No R value given.
Calc. density unusual but tolerable.

References

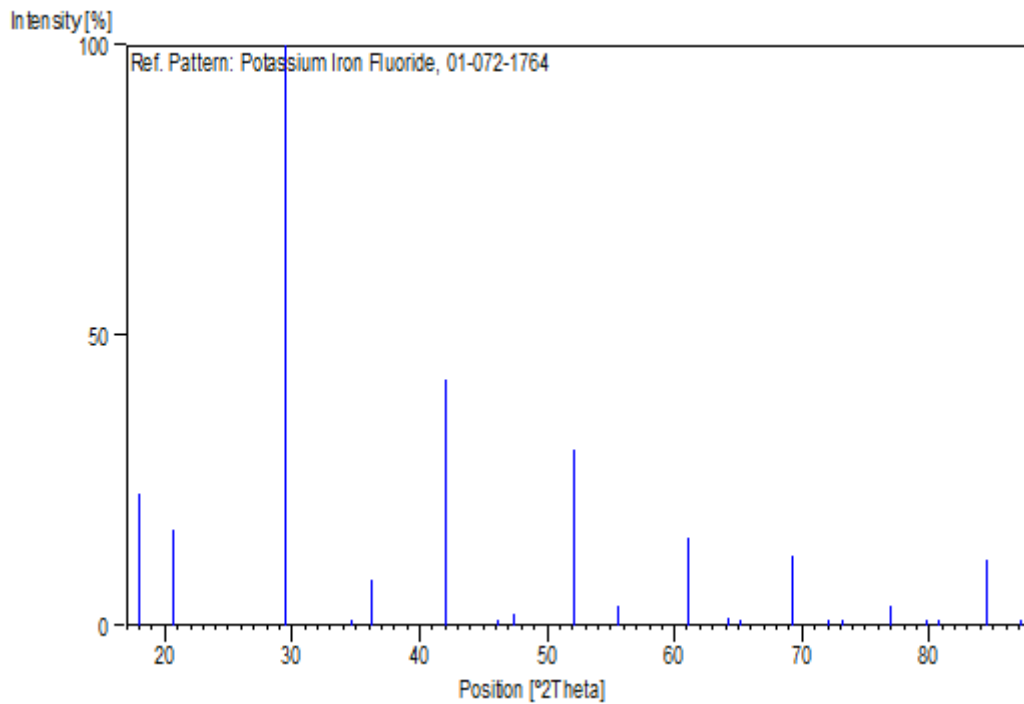
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Bode, V.H., Voss, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **290**, 1, (1957)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,95366	17,892	22,6
2	2	0	0	4,29000	20,688	16,6

3	2	2	0	3,03349	29,421	100,0
4	3	1	1	2,58697	34,646	0,3
5	2	2	2	2,47683	36,239	7,7
6	4	0	0	2,14500	42,092	42,5
7	3	3	1	1,96839	46,075	0,8
8	4	2	0	1,91855	47,344	2,1
9	4	2	2	1,75138	52,185	30,4
10	5	1	1	1,65122	55,615	3,4
11	4	4	0	1,51674	61,044	15,2
12	5	3	1	1,45028	64,165	1,2
13	6	0	0	1,43000	65,186	0,5
14	6	2	0	1,35662	69,195	12,0
15	5	3	3	1,30844	72,132	0,1
16	6	2	2	1,29348	73,100	0,1
17	4	4	4	1,23842	76,925	3,3
18	5	5	1	1,20144	79,755	0,5
19	6	4	0	1,18983	80,692	0,1
20	6	4	2	1,14655	84,419	11,3
21	5	5	3	1,11702	87,197	0,2

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 00-032-0885

Name and formula

Reference code: 00-032-0885
PDF index name: Praseodymium Phosphate
Empirical formula: O₄PPr
Chemical formula: PrPO₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: P21/n
Space group number: 14
a (Å): 6,7682
b (Å): 6,9868
c (Å): 6,4423
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 103,5500
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,29
Volume of cell (10⁶ pm³): 296,16
Z: 4,00
RIR: 1,07

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Quality: Star (S)

Comments

Color: Light green
Sample source: Specimen provided by J. Pepin, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA.
Sample preparation: Sample prepared by dissolving weighted amount of rareearth oxide in HNO₃ then adding NH₄H₂PO₄; precipitate dried and calcined at 600 C, then fired at 1200 for approximately 4 days with one intermediate regrinding.
Additional pattern: To replace 26-929.

References

Primary reference: Pepin, J. et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1980)

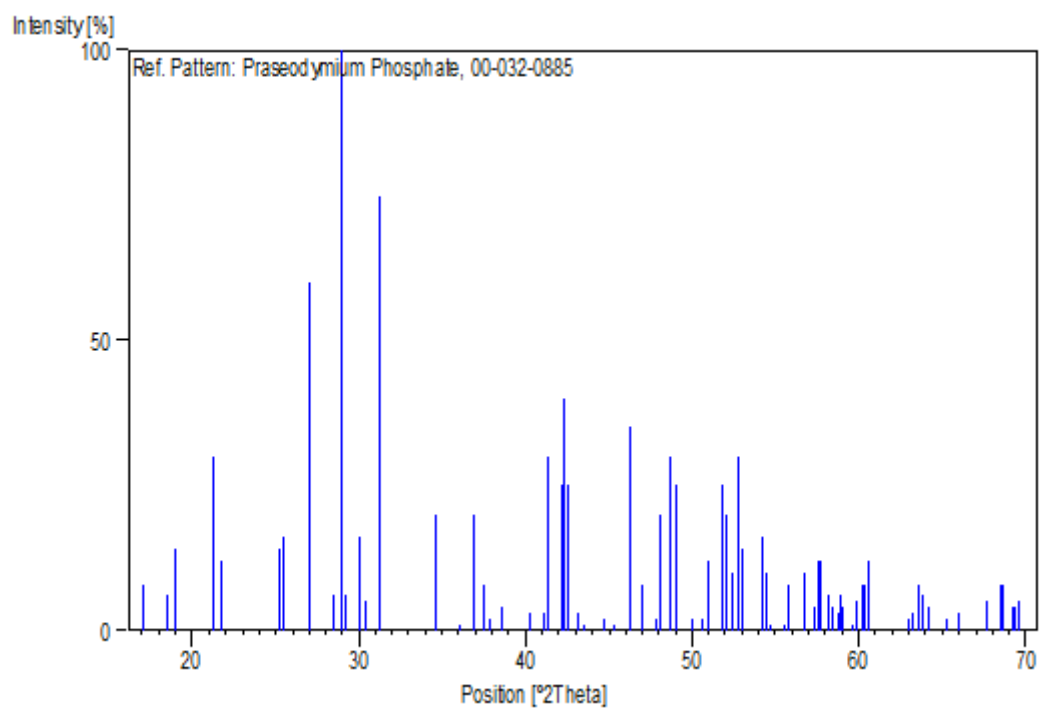
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	-1	0	1	5,18100	17,101	8,0
2	-1	1	0	4,78800	18,516	6,0
3	0	1	1	4,66500	19,009	14,0

4	-1	1	1	4,16100	21,337	30,0
5	1	0	1	4,08500	21,738	12,0
6	1	1	1	3,52400	25,252	14,0
7	0	2	0	3,49100	25,495	16,0
8	2	0	0	3,28900	27,090	60,0
9	0	0	2	3,13000	28,494	6,0
10	1	2	0	3,08500	28,919	100,0
11	0	2	1	3,05000	29,258	6,0
12	2	1	0	2,97600	30,002	16,0
13	-2	1	1	2,94100	30,368	5,0
14	0	1	2	2,85700	31,283	75,0
15	-2	0	2	2,59100	34,591	20,0
16	2	1	1	2,49000	36,041	1,0
17	1	1	2	2,43800	36,837	10,0
18	-2	1	2	2,43000	36,963	20,0
19	-2	2	0	2,39500	37,523	8,0
20	-2	2	1	2,37500	37,851	2,0
21	-1	2	2	2,33000	38,610	4,0
22	-3	0	1	2,24100	40,209	3,0
23	-1	3	0	2,19500	41,089	3,0
24	0	3	1	2,18300	41,325	30,0
25	-1	0	3	2,14000	42,195	25,0
26	-3	1	1	2,13400	42,319	40,0
27	-1	3	1	2,12400	42,528	25,0
28	3	1	0	2,09300	43,189	3,0
29	-2	2	2	2,08100	43,451	1,0
30	1	3	1	2,02400	44,740	2,0
31	0	1	3	2,00000	45,306	1,0
32	2	1	2	1,96000	46,284	35,0
33	3	0	1	1,93400	46,943	8,0
34	-2	3	0	1,90100	47,808	2,0
35	-2	3	1	1,89200	48,050	20,0
36	0	3	2	1,86900	48,679	30,0
37	1	0	3	1,86770	48,715	25,0
38	3	2	0	1,85750	49,000	25,0
39	-1	2	3	1,82470	49,941	2,0
40	1	1	3	1,80430	50,545	2,0
41	0	2	3	1,79200	50,917	12,0
42	2	2	2	1,76240	51,835	25,0
43	2	3	1	1,75410	52,098	20,0

44	0	4	0	1,74670	52,336	10,0
45	1	3	2	1,73500	52,716	30,0
46	-2	2	3	1,72630	53,002	14,0
47	3	2	1	1,69150	54,181	16,0
48	0	4	1	1,68250	54,494	10,0
49	-3	1	3	1,67730	54,677	1,0
50	-1	4	1	1,65520	55,470	1,0
51	1	2	3	1,64710	55,766	8,0
52	-4	0	2	1,62100	56,745	10,0
53	1	4	1	1,60590	57,328	4,0
54	4	1	0	1,60120	57,511	12,0
55	3	3	0	1,59670	57,689	12,0
56	3	1	2	1,58390	58,199	6,0
57	-4	1	2	1,57910	58,393	4,0
58	-1	1	4	1,56940	58,790	3,0
59	0	0	4	1,56570	58,942	6,0
60	-2	0	4	1,56300	59,054	4,0
61	-3	2	3	1,54870	59,654	1,0
62	2	4	0	1,54270	59,910	5,0
63	2	3	2	1,53530	60,229	8,0
64	-3	3	2	1,53210	60,367	8,0
65	0	1	4	1,52780	60,555	12,0
66	3	2	2	1,47430	62,998	2,0
67	-4	2	2	1,47040	63,185	3,0
68	-1	2	4	1,46190	63,595	8,0
69	2	2	3	1,45550	63,907	6,0
70	1	4	2	1,45000	64,179	4,0
71	0	2	4	1,42880	65,248	2,0
72	-3	1	4	1,41450	65,991	3,0
73	4	2	1	1,38340	67,672	5,0
74	-4	3	1	1,36850	68,510	8,0
75	3	4	0	1,36630	68,636	8,0
76	-4	2	3	1,35520	69,278	4,0
77	-5	0	1	1,35320	69,395	4,0
78	-1	4	3	1,35310	69,401	4,0
79	-1	5	1	1,34920	69,630	5,0

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-087-1153

Name and formula

Reference code: 01-087-1153
ICSD name: Sodium Neodymium Titanium Oxide

Empirical formula: NaNdO_4Ti
Chemical formula: NaNdTlO_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: $P4/nmm$
Space group number: 129
a (Å): 3,7520
b (Å): 3,7520
c (Å): 12,8214
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,14
Volume of cell (10⁶ pm³): 180,49
Z: 2,00
RIR: 8,79

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 082889

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Zhu, W.J., Feng, H.H., Hor, P.H., *Mater. Res. Bull.*, **31**, 107, (1996)

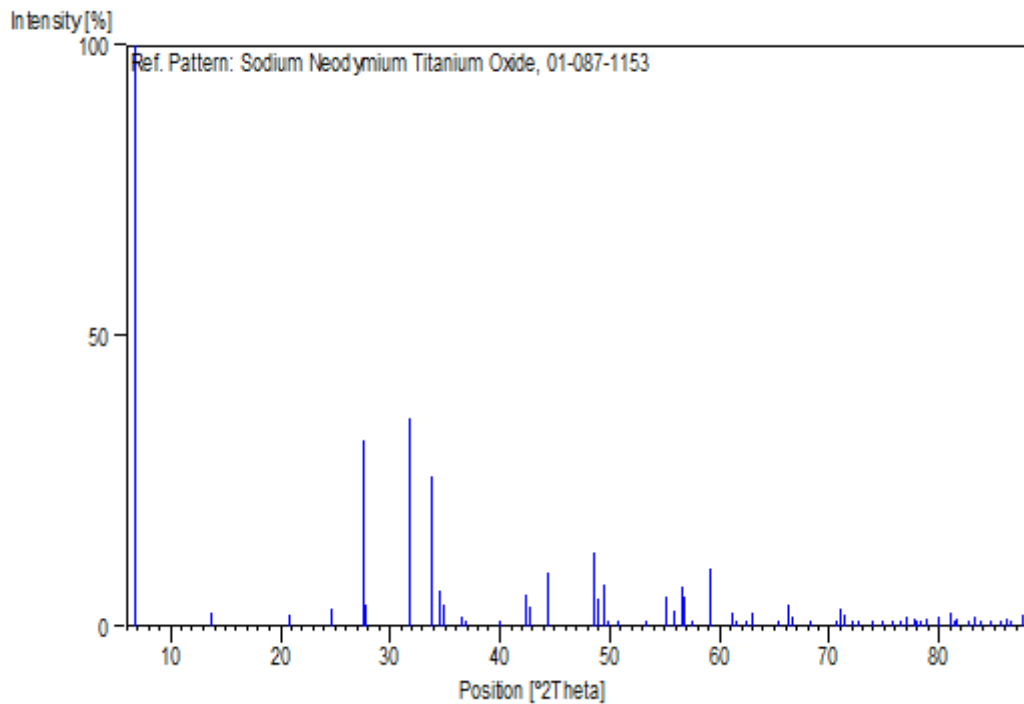
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	12,82140	6,889	100,0
2	0	0	2	6,41070	13,802	2,4
3	0	0	3	4,27380	20,767	2,1
4	1	0	1	3,60098	24,704	3,1
5	1	0	2	3,23816	27,523	31,9

6	0	0	4	3,20535	27,810	3,9
7	1	0	3	2,81960	31,709	35,8
8	1	1	0	2,65306	33,757	25,7
9	1	1	1	2,59803	34,494	6,2
10	0	0	5	2,56428	34,963	3,7
11	1	1	2	2,45143	36,628	1,5
12	1	0	4	2,43710	36,851	0,2
13	1	1	3	2,25407	39,966	0,6
14	0	0	6	2,13690	42,259	5,4
15	1	0	5	2,11708	42,674	3,3
16	1	1	4	2,04379	44,283	9,2
17	2	0	0	1,87600	48,486	12,6
18	1	0	6	1,85686	49,018	4,9
19	1	1	5	1,84381	49,389	7,3
20	0	0	7	1,83163	49,739	0,3
21	2	0	2	1,80049	50,660	0,1
22	2	0	3	1,71779	53,285	0,5
23	1	1	6	1,66421	55,144	5,2
24	1	0	7	1,64597	55,808	2,8
25	2	1	2	1,62326	56,659	6,8
26	2	0	4	1,61908	56,818	5,1
27	0	0	8	1,60268	57,453	0,7
28	2	1	3	1,56188	59,101	9,9
29	2	0	5	1,51407	61,163	2,5
30	1	1	7	1,50731	61,467	0,9
31	2	1	4	1,48658	62,419	0,1
32	1	0	8	1,47385	63,020	2,3
33	0	0	9	1,42460	65,464	0,3
34	2	0	6	1,40980	66,239	3,7
35	2	1	5	1,40406	66,545	1,5
36	1	1	8	1,37180	68,323	0,7
37	1	0	9	1,33183	70,673	0,2
38	2	2	0	1,32653	70,998	2,9
39	2	1	6	1,31971	71,421	2,0
40	2	0	7	1,31056	71,997	0,2
41	2	2	2	1,29901	72,739	0,1
42	0	0	10	1,28214	73,853	0,3
43	2	2	3	1,26691	74,892	0,2
44	1	1	9	1,25510	75,720	0,4
45	3	0	1	1,24476	76,462	0,2

46	2	1	7	1,23726	77,010	1,8
47	3	0	2	1,22752	77,736	1,2
48	2	2	4	1,22571	77,872	0,7
49	2	0	8	1,21855	78,417	0,9
50	1	0	10	1,21326	78,825	1,2
51	3	0	3	1,20033	79,843	1,7
52	3	1	0	1,18649	80,967	2,5
53	3	1	1	1,18144	81,385	0,9
54	2	2	5	1,17822	81,655	1,4
55	3	1	2	1,16667	82,639	0,1
56	0	0	11	1,16558	82,733	0,1
57	2	1	8	1,15896	83,311	1,8
58	1	1	10	1,15440	83,714	1,1
59	3	1	3	1,14325	84,719	0,1
60	2	0	9	1,13455	85,523	0,5
61	2	2	6	1,12703	86,232	1,3
62	3	0	5	1,12409	86,513	0,9
63	3	1	4	1,11270	87,622	2,0

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-074-2202

Name and formula

Reference code: 01-074-2202
ICSD name: Sodium Iron Fluoride
Empirical formula: $F_3FeNa_{0.11}$
Chemical formula: $Na_{.11}FeF_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167
a (Å): 5,3720
b (Å): 5,3720
c (Å): 5,3720
Alpha (°): 58,8500
Beta (°): 58,8500
Gamma (°): 58,8500
Calculated density (g/cm³): 3,59
Measured density (g/cm³): 3,59
Volume of cell (10⁶ pm³): 320,23
Z: 2,00
RIR: 5,70

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 028254
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

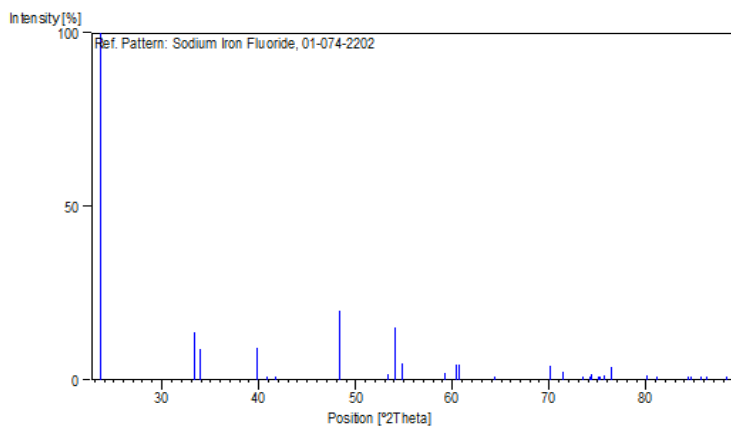
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: de Pape, R., Tressaud, A., Portier, J., *Mater. Res. Bull.*, **3**, 753, (1968)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3,76447	23,615	100,0
2	1	2	1	2,68518	33,341	13,9
3	-1	1	0	2,63918	33,940	8,8

4	1	2	0	2,26650	39,737	9,3
5	2	2	2	2,21198	40,759	0,2
6	0	2	0	2,16101	41,765	0,7
7	2	2	0	1,88223	48,315	20,1
8	-1	2	0	1,71329	53,436	1,7
9	2	3	1	1,69528	54,050	15,1
10	-1	2	1	1,67200	54,865	4,8
11	3	3	2	1,55946	59,201	1,9
12	1	3	0	1,53243	60,353	4,5
13	-2	1	1	1,52373	60,734	4,3
14	2	3	0	1,44802	64,277	0,7
15	2	4	2	1,34259	70,023	4,2
16	-2	2	0	1,31959	71,428	2,3
17	3	4	2	1,28733	73,507	0,6
18	1	2	4	1,27704	74,198	0,5
19	3	4	3	1,27455	74,367	1,7
20	-1	3	1	1,26453	75,057	0,1
21	-2	2	1	1,26207	75,229	0,6
22	3	3	0	1,25482	75,740	1,2
23	-1	3	0	1,24530	76,423	3,7
24	1	3	4	1,19665	80,139	1,4
25	-3	-2	1	1,18431	81,147	0,7
26	4	4	2	1,14772	84,313	0,1
27	1	4	0	1,14402	84,649	0,6
28	2	4	0	1,13325	85,645	0,7
29	-2	2	2	1,12622	86,309	0,5
30	4	4	4	1,10599	88,291	0,7

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-087-0245

Name and formula

Reference code: 01-087-0245
Mineral name: Magnetite - synthetic
ICSD name: Iron Oxide
Empirical formula: $\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$
Chemical formula: $\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227
a (Å): 8,3930
b (Å): 8,3930
c (Å): 8,3930
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,11
Volume of cell (10⁶ pm³): 591,22
Z: 8,00
RIR: 4,97

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 050272

References

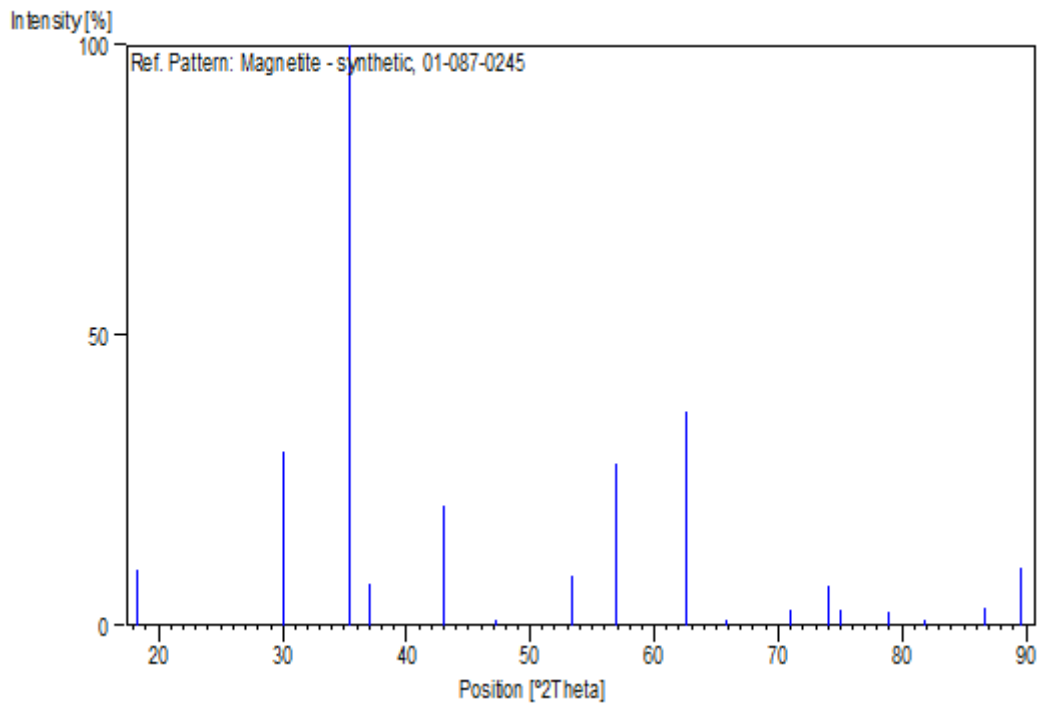
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Okudera, H., *Z. Kristallogr.*, **212**, 458, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,84570	18,294	9,6
2	2	2	0	2,96737	30,091	29,9

3	3	1	1	2,53058	35,444	100,0
4	2	2	2	2,42285	37,076	7,2
5	4	0	0	2,09825	43,076	20,6
6	3	3	1	1,92549	47,163	0,5
7	4	2	2	1,71321	53,439	8,7
8	5	1	1	1,61523	56,966	27,8
9	4	4	0	1,48369	62,554	36,7
10	5	3	1	1,41868	65,772	0,7
11	6	2	0	1,32705	70,966	2,8
12	5	3	3	1,27992	74,003	6,8
13	6	2	2	1,26529	75,005	2,7
14	4	4	4	1,21143	78,968	2,2
15	7	1	1	1,17526	81,904	0,4
16	6	4	2	1,12156	86,756	2,9
17	7	3	1	1,09268	89,653	9,9

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-086-1372

Name and formula

Reference code: 01-086-1372
ICSD name: Sodium Gadolinium Titanium Oxide
Empirical formula: $Gd_2Na_2O_{10}Ti_3$
Chemical formula: $Na_2Gd_2(Ti_3O_{10})$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I4/mmm
Space group number: 139
a (Å): 3,7872
b (Å): 3,7872
c (Å): 28,2784
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,44
Volume of cell (10⁶ pm³): 405,59
Z: 2,00
RIR: 7,88

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 082466

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Park, K., Byeon, S.-H., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 168, (1996)

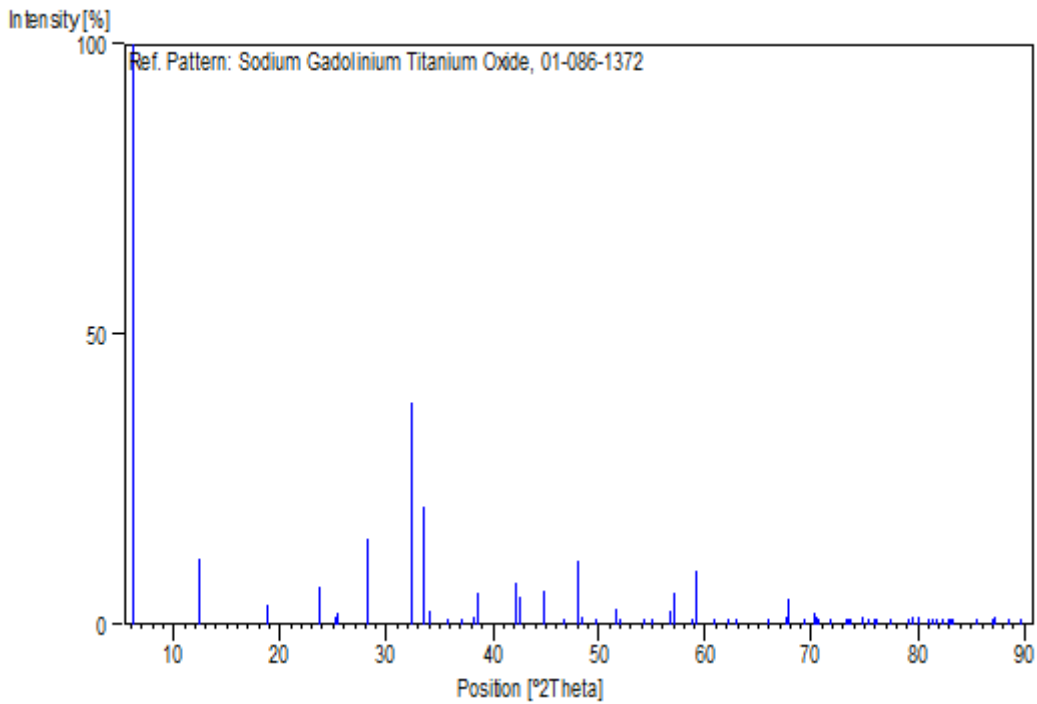
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	14,13920	6,246	100,0
2	0	0	4	7,06960	12,511	11,3
3	0	0	6	4,71307	18,813	3,3
4	1	0	1	3,75369	23,684	6,4
5	0	0	8	3,53480	25,174	1,4

6	1	0	3	3,51417	25,324	2,1
7	1	0	5	3,14683	28,338	14,9
8	1	0	7	2,76293	32,377	38,3
9	1	1	0	2,67795	33,434	20,3
10	1	1	2	2,63118	34,046	2,3
11	1	1	4	2,50431	35,828	0,4
12	1	0	9	2,41816	37,150	0,8
13	0	0	12	2,35653	38,159	1,4
14	1	1	6	2,32835	38,639	5,4
15	1	1	8	2,13455	42,308	7,2
16	1	0	11	2,12702	42,465	4,7
17	0	0	14	2,01989	44,836	5,7
18	1	1	10	1,94443	46,676	0,1
19	2	0	0	1,89360	48,007	10,9
20	2	0	2	1,87684	48,463	1,4
21	2	0	4	1,82912	49,812	0,7
22	1	1	12	1,76910	51,624	2,8
23	2	0	6	1,75708	52,003	0,7
24	2	1	1	1,69066	54,210	1,1
25	1	0	15	1,68769	54,313	0,8
26	2	0	8	1,66918	54,966	0,5
27	2	1	3	1,66699	55,044	0,4
28	2	1	5	1,62250	56,688	2,4
29	1	1	14	1,61260	57,067	5,5
30	0	0	18	1,57102	58,723	0,3
31	2	1	7	1,56197	59,097	9,2
32	1	0	17	1,52300	60,766	0,1
33	2	1	9	1,49088	62,219	0,2
34	2	0	12	1,47609	62,913	0,9
35	2	1	11	1,41433	66,000	0,6
36	1	0	19	1,38521	67,572	1,4
37	2	0	14	1,38147	67,779	4,3
38	1	1	18	1,35506	69,286	0,3
39	2	2	0	1,33898	70,240	2,0
40	2	1	13	1,33637	70,397	1,2
41	2	2	2	1,33301	70,601	0,5
42	2	2	4	1,31559	71,679	0,1
43	2	0	16	1,29205	73,194	0,1
44	2	2	6	1,28801	73,461	0,2
45	0	0	22	1,28538	73,636	0,1

46	1	0	21	1,26877	74,764	1,3
47	2	1	15	1,25991	75,381	0,3
48	2	2	8	1,25215	75,930	0,1
49	1	1	20	1,25034	76,060	0,1
50	3	0	5	1,23208	77,394	0,3
51	2	0	18	1,20908	79,151	0,2
52	3	0	7	1,20494	79,477	1,4
53	3	1	0	1,19762	80,061	1,4
54	2	1	17	1,18678	80,943	0,1
55	3	1	4	1,18079	81,440	0,1
56	0	0	24	1,17827	81,651	0,1
57	3	0	9	1,17139	82,233	0,1
58	1	0	23	1,16941	82,403	0,1
59	2	2	12	1,16417	82,855	0,3
60	3	1	6	1,16073	83,155	0,4
61	1	1	22	1,15881	83,324	0,3
62	3	1	8	1,13428	85,548	0,5
63	2	1	19	1,11800	87,102	0,9
64	2	2	14	1,11603	87,294	1,3
65	3	1	10	1,10280	88,613	0,1
66	3	0	13	1,09185	89,740	0,1

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-084-1611

Name and formula

Reference code: 01-084-1611
ICSD name: Cesium Iron Phosphate Oxide
Empirical formula: $\text{Cs}_7\text{Fe}_7\text{O}_{34}\text{P}_8$
Chemical formula: $\text{Cs}_7\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_8\text{O}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: P21/c
Space group number: 14
a (Å): 8,3390
b (Å): 22,5400
c (Å): 10,0670
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 108,6300
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 3,91
Volume of cell (10⁶ pm³): 1793,06
Z: 2,00
RIR: 0,85

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 202614

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Andrews-Allen, E.M., Robinson, W.R., *J. Solid State Chem.*, **74**, 88, (1988)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	2	0	11,27000	7,838	28,1
2	0	1	1	8,78510	10,061	7,4
3	1	0	0	7,90205	11,188	6,0
4	1	1	0	7,45707	11,858	16,3
5	0	2	1	7,28126	12,146	1,0
6	-1	1	1	6,98496	12,663	2,1

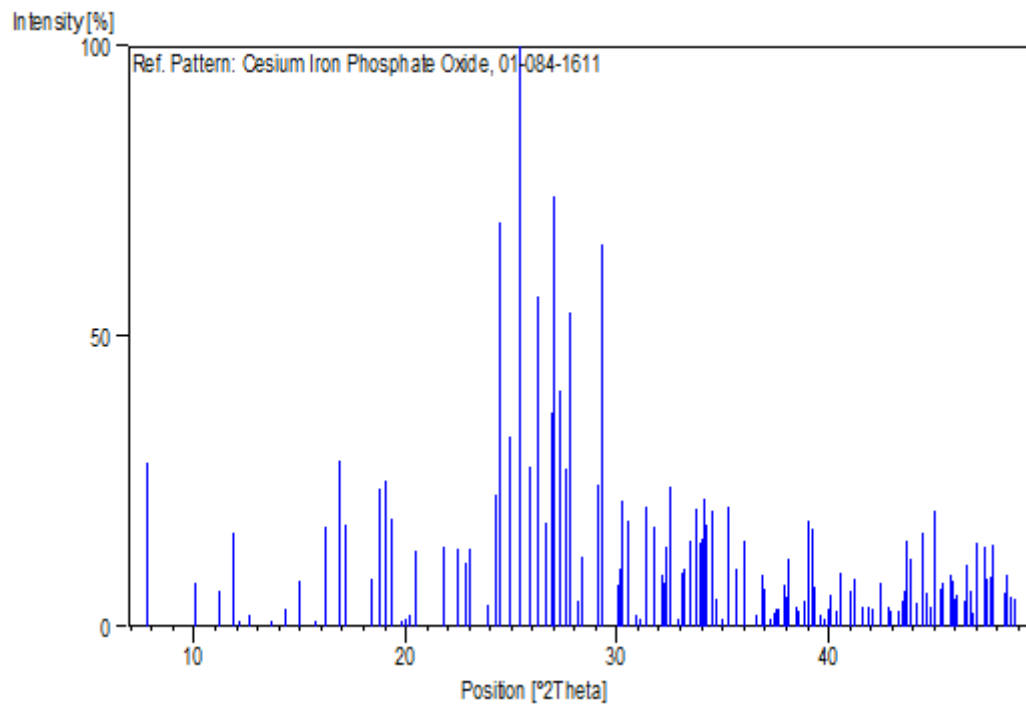
7	1	2	0	6,47009	13,675	0,9
8	-1	2	1	6,15445	14,380	3,0
9	0	3	1	5,90245	14,998	7,8
10	0	4	0	5,63500	15,714	1,1
11	1	3	0	5,44496	16,266	17,2
12	-1	3	1	5,25280	16,865	28,5
13	1	1	1	5,16759	17,145	17,5
14	-1	0	2	4,82140	18,387	8,3
15	-1	1	2	4,71474	18,806	23,7
16	0	1	2	4,66641	19,003	25,2
17	1	4	0	4,58795	19,331	18,4
18	-1	4	1	4,47121	19,841	0,5
19	-1	2	2	4,43279	20,015	1,4
20	0	2	2	4,39255	20,200	2,0
21	1	3	1	4,33580	20,467	13,1
22	-2	1	1	4,07582	21,788	13,7
23	2	0	0	3,95102	22,485	13,3
24	-2	2	1	3,89169	22,832	11,0
25	1	4	1	3,86414	22,997	13,3
26	2	2	0	3,72853	23,846	3,7
27	-2	0	2	3,66344	24,276	22,7
28	0	4	2	3,64063	24,430	66,8
29	-2	3	1	3,63190	24,490	69,8
30	1	1	2	3,56033	24,990	32,8
31	2	3	0	3,49698	25,450	100,0
32	1	5	1	3,43413	25,924	27,5
33	1	6	0	3,39278	26,246	56,9
34	-1	6	1	3,34096	26,660	18,0
35	-1	1	3	3,30671	26,942	36,7
36	-2	3	2	3,29286	27,057	74,3
37	2	1	1	3,26220	27,316	40,8
38	2	4	0	3,23504	27,550	27,3
39	-1	2	3	3,20487	27,815	54,1
40	2	2	1	3,16430	28,179	4,4
41	0	1	3	3,14866	28,322	12,1
42	1	6	1	3,06659	29,096	24,5
43	-2	5	1	3,05088	29,249	65,8
44	2	5	0	2,97132	30,051	7,1
45	-1	6	2	2,96081	30,160	10,1
46	0	6	2	2,94916	30,282	21,6

47	0	3	3	2,92837	30,502	18,2
48	-2	2	3	2,88703	30,950	2,0
49	-1	4	3	2,87504	31,082	1,4
50	-2	5	2	2,84564	31,411	20,8
51	0	8	0	2,81574	31,754	17,2
52	-2	6	1	2,78471	32,117	8,8
53	-2	3	3	2,77544	32,227	7,5
54	0	4	3	2,76933	32,300	13,8
55	-3	1	1	2,75318	32,495	24,2
56	2	6	0	2,72248	32,872	1,3
57	0	8	1	2,70211	33,126	9,2
58	-3	2	1	2,69613	33,202	9,8
59	-3	1	2	2,67773	33,437	14,9
60	2	0	2	2,65450	33,738	20,4
61	-2	4	3	2,63893	33,943	14,4
62	3	0	0	2,63067	34,053	15,0
63	-2	6	2	2,62516	34,127	21,9
64	3	1	0	2,61621	34,247	17,4
65	0	5	3	2,59750	34,502	20,1
66	2	2	2	2,58380	34,690	4,7
67	3	2	0	2,56489	34,954	1,4
68	-2	7	1	2,54042	35,302	20,5
69	-1	0	4	2,51631	35,651	9,8
70	-3	4	1	2,49077	36,029	14,7
71	-1	2	4	2,45584	36,560	2,0
72	-3	1	3	2,43455	36,891	8,8
73	0	6	3	2,42709	37,009	6,5
74	1	4	3	2,41070	37,269	1,4
75	1	7	2	2,40139	37,419	2,4
76	-2	1	4	2,39303	37,555	2,9
77	1	9	0	2,38741	37,647	3,0
78	0	1	4	2,37049	37,926	7,3
79	-3	5	1	2,36424	38,030	5,2
80	-2	2	4	2,35737	38,145	11,8
81	3	1	1	2,33786	38,476	3,5
82	0	2	4	2,33321	38,555	2,8
83	-1	7	3	2,31595	38,854	4,4
84	3	2	1	2,30360	39,071	18,3
85	1	5	3	2,29544	39,215	16,9
86	2	5	2	2,28740	39,359	6,9

87	3	5	0	2,27311	39,617	2,0
88	1	9	1	2,26507	39,763	1,4
89	0	10	0	2,25400	39,967	3,0
90	-3	4	3	2,24584	40,118	5,3
91	-2	8	2	2,23298	40,359	2,6
92	1	8	2	2,22007	40,604	9,1
93	-1	5	4	2,19719	41,046	6,3
94	-3	6	2	2,18975	41,192	8,3
95	2	6	2	2,16755	41,633	3,5
96	2	1	3	2,15275	41,933	3,4
97	-2	9	1	2,14408	42,111	3,2
98	-2	5	4	2,12583	42,489	7,6
99	0	8	3	2,10879	42,850	3,5
100	1	0	4	2,10474	42,936	2,8
101	3	5	1	2,08625	43,336	2,8
102	2	3	3	2,07826	43,511	4,4
103	1	10	1	2,07475	43,588	6,3
104	-2	9	2	2,06926	43,710	14,7
105	-4	1	1	2,06157	43,881	11,7
106	-2	8	3	2,04948	44,154	4,0
107	0	10	2	2,03618	44,458	16,2
108	1	3	4	2,02672	44,676	5,8
109	2	4	3	2,01905	44,855	3,5
110	0	6	4	2,01342	44,988	19,8
111	-3	4	4	2,00105	45,281	6,6
112	-4	3	1	1,99586	45,405	7,5
113	-2	10	1	1,98058	45,775	9,0
114	4	0	0	1,97551	45,900	8,0
115	1	4	4	1,97169	45,994	4,7
116	4	1	0	1,96797	46,086	5,5
117	-4	2	3	1,95406	46,433	4,3
118	-3	8	2	1,94918	46,556	10,8
119	-4	4	1	1,94325	46,706	6,0
120	-1	3	5	1,93866	46,824	2,3
121	2	8	2	1,93207	46,993	14,3
122	-2	9	3	1,91834	47,350	13,8
123	1	11	1	1,91164	47,526	8,1
124	1	5	4	1,90712	47,645	8,5
125	0	1	5	1,90110	47,806	14,1
126	0	11	2	1,88271	48,302	5,9

127	0	12	0	1,87679	48,464	8,9
128	-4	4	3	1,87148	48,611	5,2
129	4	4	0	1,86427	48,811	4,8

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-084-1610

Name and formula

Reference code: 01-084-1610
ICSD name: Cesium Iron Phosphate
Empirical formula: $\text{Cs}_3\text{Fe}_4\text{O}_{20}\text{P}_5$
Chemical formula: $\text{Cs}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_5$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pccn
Space group number: 56
a (Å): 9,8380
b (Å): 13,9130
c (Å): 14,0760
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 3,78
Volume of cell (10⁶ pm³): 1926,67
Z: 4,00
RIR: 1,64

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 202613

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Andrews-Allen, E.M., Robinson, W.R., *J. Solid State Chem.*, **74**, 88, (1988)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	8,03269	11,006	0,8
2	0	0	2	7,03800	12,567	8,6
3	1	1	1	6,95650	12,715	7,8
4	0	1	2	6,28019	14,091	7,8
5	1	0	2	5,72407	15,468	3,2

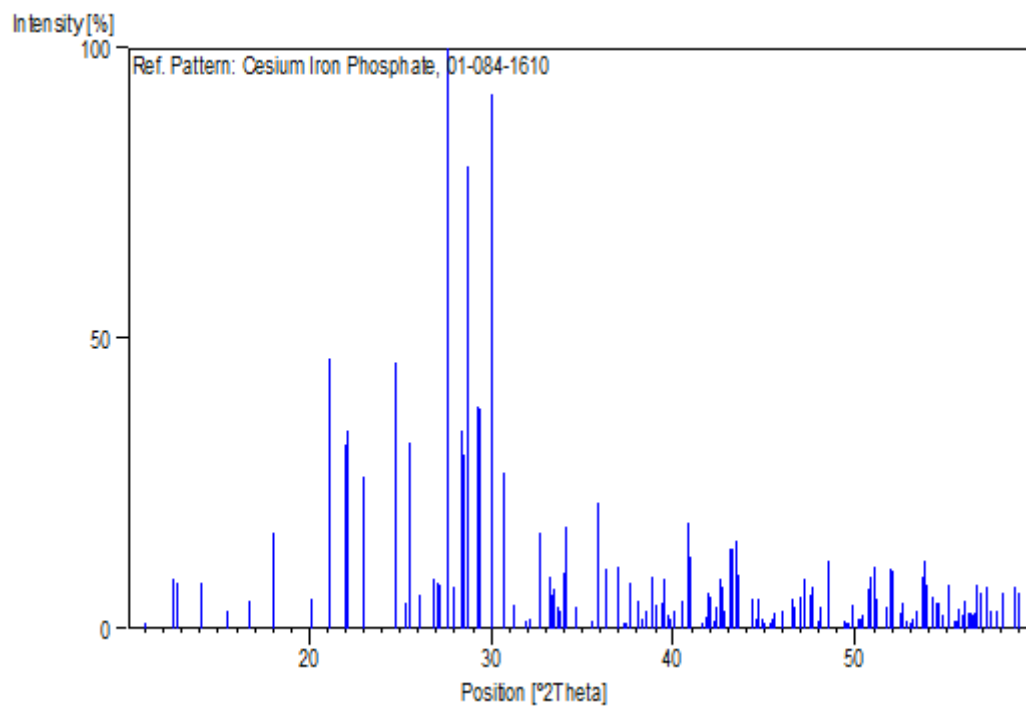
6	1	1	2	5,29356	16,734	4,9
7	2	0	0	4,91900	18,019	16,6
8	2	1	1	4,40476	20,143	5,0
9	1	3	0	4,19493	21,162	46,6
10	2	0	2	4,03185	22,029	31,6
11	1	3	1	4,01634	22,115	34,1
12	0	3	2	3,86220	23,009	26,1
13	1	3	2	3,60340	24,687	45,9
14	0	0	4	3,51900	25,289	4,4
15	2	2	2	3,48831	25,515	32,0
16	0	1	4	3,41157	26,099	5,7
17	1	0	4	3,31341	26,886	8,4
18	2	1	3	3,29837	27,011	8,0
19	2	3	1	3,28143	27,153	7,4
20	1	1	4	3,22326	27,653	100,0
21	1	4	1	3,19380	27,913	7,2
22	0	2	4	3,14010	28,400	34,0
23	1	3	3	3,12729	28,519	29,9
24	0	4	2	3,11284	28,654	79,8
25	2	2	3	3,05116	29,246	38,2
26	2	3	2	3,04275	29,329	38,0
27	3	0	2	2,97249	30,038	92,2
28	3	1	2	2,90689	30,733	26,9
29	2	0	4	2,86203	31,227	4,2
30	2	1	4	2,80333	31,898	1,2
31	2	4	1	2,78388	32,127	1,6
32	3	2	2	2,73341	32,736	16,5
33	1	3	4	2,69602	33,203	8,8
34	1	4	3	2,68789	33,307	5,8
35	3	3	0	2,67756	33,439	6,8
36	1	1	5	2,65676	33,709	3,7
37	2	2	4	2,64678	33,840	3,0
38	3	1	3	2,63910	33,941	9,6
39	3	3	1	2,63040	34,057	17,5
40	0	5	2	2,58769	34,636	3,7
41	1	2	5	2,52238	35,563	1,3
42	3	3	2	2,50257	35,854	21,6
43	0	4	4	2,47378	36,286	10,3
44	2	4	3	2,42958	36,969	10,5
45	2	1	5	2,40652	37,337	0,9

46	3	0	4	2,39909	37,457	0,8
47	4	1	1	2,38687	37,655	7,7
48	3	1	4	2,36420	38,030	4,6
49	0	0	6	2,34600	38,337	1,8
50	1	3	5	2,33760	38,480	3,1
51	4	2	0	2,31884	38,804	9,0
52	0	1	6	2,31334	38,900	7,4
53	2	2	5	2,30529	39,041	4,1
54	2	5	2	2,28800	39,348	4,3
55	1	0	6	2,28201	39,456	8,4
56	3	2	4	2,26801	39,710	2,3
57	3	4	2	2,25973	39,861	1,5
58	1	1	6	2,25192	40,005	2,9
59	1	6	1	2,22852	40,444	2,9
60	0	2	6	2,22299	40,549	4,9
61	2	4	4	2,21004	40,797	18,2
62	4	2	2	2,20238	40,945	12,3
63	1	2	6	2,16833	41,618	0,6
64	2	3	5	2,16169	41,751	1,9
65	2	5	3	2,15214	41,945	6,1
66	4	3	1	2,14742	42,042	5,4
67	1	4	5	2,13606	42,276	1,3
68	3	3	4	2,13086	42,384	3,6
69	3	5	0	2,12171	42,576	8,5
70	2	0	6	2,11751	42,665	7,3
71	3	1	5	2,11132	42,796	3,2
72	3	5	1	2,09746	43,093	13,6
73	2	1	6	2,09340	43,180	13,8
74	4	2	3	2,07882	43,499	15,0
75	2	6	1	2,07456	43,593	9,2
76	3	2	5	2,04196	44,325	5,1
77	3	5	2	2,03141	44,568	1,5
78	2	2	6	2,02574	44,699	5,1
79	4	0	4	2,01592	44,929	1,8
80	2	6	2	2,01010	45,066	1,1
81	2	4	5	1,99935	45,322	0,7
82	4	1	4	1,99509	45,424	1,5
83	4	4	1	1,98804	45,594	2,7
84	4	3	3	1,97169	45,994	2,9
85	5	1	0	1,94821	46,580	5,2

86	0	4	6	1,94495	46,663	3,8
87	4	4	2	1,93110	47,018	5,3
88	2	3	6	1,92622	47,144	8,7
89	2	6	3	1,91276	47,496	5,9
90	3	0	6	1,90802	47,621	7,2
91	1	2	7	1,89494	47,971	1,3
92	3	1	6	1,89033	48,095	3,9
93	5	2	1	1,87642	48,474	11,7
94	4	4	3	1,84490	49,357	1,3
95	3	2	6	1,84006	49,496	1,1
96	4	1	5	1,83600	49,613	1,1
97	4	5	1	1,82723	49,867	4,2
98	3	5	4	1,81700	50,167	1,8
99	1	3	7	1,81329	50,277	1,8
100	2	4	6	1,80870	50,414	2,3
101	2	2	7	1,79808	50,732	6,8
102	0	5	6	1,79361	50,868	8,8
103	4	2	5	1,78984	50,983	10,5
104	4	5	2	1,78272	51,201	5,0
105	3	3	6	1,76452	51,768	3,6
106	1	6	5	1,75950	51,927	10,4
107	5	2	3	1,75577	52,045	9,9
108	0	1	8	1,74415	52,418	2,7
109	0	8	0	1,73912	52,581	4,3
110	1	0	8	1,73061	52,860	1,2
111	2	3	7	1,72740	52,966	0,9
112	4	3	5	1,72009	53,208	1,5
113	4	5	3	1,71527	53,370	3,2
114	5	1	4	1,70444	53,736	8,9
115	3	1	7	1,70137	53,841	11,6
116	4	0	6	1,69758	53,971	7,4
117	5	3	3	1,68978	54,240	5,4
118	4	1	6	1,68508	54,404	4,3
119	2	6	5	1,68071	54,557	4,4
120	4	6	1	1,67521	54,751	2,5
121	3	2	7	1,66445	55,135	7,6
122	2	0	8	1,65671	55,415	1,4
123	3	7	2	1,65224	55,578	1,2
124	4	2	6	1,64918	55,690	3,5
125	2	1	8	1,64508	55,841	2,2

126	4	6	2	1,63966	56,042	4,7
127	4	4	5	1,63485	56,221	2,7
128	4	5	4	1,63252	56,309	2,8
129	2	8	1	1,62865	56,454	2,4
130	1	6	6	1,62649	56,536	2,6
131	1	3	8	1,62255	56,686	7,6
132	6	1	1	1,61761	56,875	6,2
133	2	2	8	1,61050	57,149	7,2
134	3	3	7	1,60791	57,249	5,0
135	5	1	5	1,60201	57,480	2,9
136	5	5	1	1,59617	57,710	3,2
137	6	1	2	1,58577	58,124	6,0
138	3	6	5	1,57107	58,721	7,2
139	5	5	2	1,56625	58,919	6,3

Stick Pattern



Fiche JCPDS : 01-079-2187

Name and formula

Reference code: 01-079-2187
ICSD name: Cobalt Aluminum Phosphate
Empirical formula: $\text{Al}_{13,5}\text{Co}_{4,5}\text{O}_{72}\text{P}_{18}$
Chemical formula: $\text{Co}_{4,5} (\text{Al}_{13,5}\text{P}_{18}\text{O}_{72})$

Crystallographic parameters

Crystal system: Anorthic
Space group: P-1
Space group number: 2
a (Å): 13,6346
b (Å): 13,6299
c (Å): 15,2804
Alpha (°): 90,0060
Beta (°): 89,9900
Gamma (°): 119,9800
Calculated density (g/cm³): 1,58
Volume of cell (10⁶ pm³): 2459,73
Z: 1,00
RIR: 2,04

Subfiles and Quality

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

Comments

ICSD collection code: 067436
Test from ICSD: Charge sum slightly deviates from zero.
At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Bennett, J.M., Marcus, B.K., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **38**, 269, (1988)

Peak list

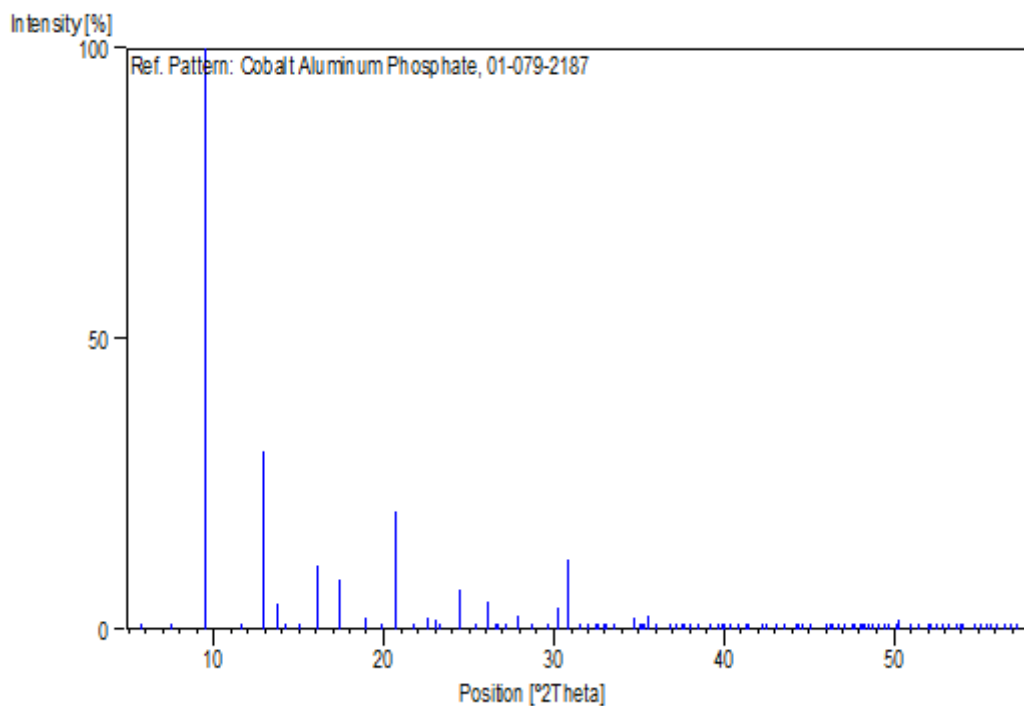
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	15,28040	5,779	0,1
2	0	1	0	11,80620	7,482	0,3
3	0	-1	1	9,34100	9,460	100,0
4	0	0	2	7,64020	11,573	0,1

5	-2	1	0	6,81495	12,980	30,5
6	1	-1	2	6,41449	13,794	4,5
7	1	1	1	6,22662	14,213	0,2
8	0	2	0	5,90311	14,996	0,1
9	-2	0	1	5,50617	16,084	11,0
10	0	0	3	5,09347	17,397	8,5
11	2	0	2	4,67129	18,983	1,9
12	2	1	0	4,46382	19,874	0,2
13	2	1	1	4,28485	20,713	20,3
14	-1	-1	3	4,07966	21,767	0,8
15	0	3	0	3,93541	22,575	2,0
16	-3	1	2	3,85366	23,061	1,6
17	-3	0	1	3,81214	23,315	0,1
18	0	-1	4	3,63436	24,473	6,8
19	0	-3	2	3,49859	25,439	0,1
20	2	2	0	3,40909	26,118	4,8
21	3	-1	3	3,35679	26,532	0,3
22	1	-2	4	3,33243	26,730	0,1
23	-1	4	0	3,27380	27,218	0,1
24	-4	1	1	3,20251	27,836	2,2
25	-3	3	3	3,11310	28,652	0,1
26	4	-1	2	3,01057	29,650	0,7
27	0	1	5	2,95853	30,184	3,6
28	0	4	0	2,95155	30,257	2,3
29	4	0	1	2,89903	30,818	12,0
30	-2	-2	3	2,83260	31,560	0,3
31	1	1	5	2,78883	32,068	0,1
32	0	4	2	2,75308	32,496	0,8
33	3	0	4	2,74173	32,634	0,5
34	2	0	5	2,71430	32,973	1,1
35	-2	5	0	2,70805	33,052	0,7
36	-5	3	1	2,66708	33,574	0,3
37	-5	1	0	2,57709	34,783	2,0
38	5	-3	2	2,55318	35,120	0,5
39	0	0	6	2,54673	35,212	0,7
40	1	-5	1	2,54026	35,304	0,4
41	-3	1	5	2,52142	35,577	2,3
42	-1	0	6	2,48632	36,096	0,2
43	-5	4	2	2,44105	36,789	0,1
44	0	-3	5	2,41377	37,220	0,1

45	5	-2	3	2,39102	37,588	0,1
46	1	1	6	2,38556	37,677	0,1
47	5	0	0	2,36206	38,066	0,1
48	0	-4	4	2,33564	38,514	0,9
49	-5	1	3	2,29937	39,146	0,2
50	3	3	0	2,27165	39,643	0,1
51	5	0	2	2,25676	39,916	0,5
52	3	3	1	2,24802	40,078	0,3
53	-1	-3	5	2,23431	40,334	0,1
54	2	4	1	2,20817	40,833	0,2
55	0	0	7	2,18291	41,327	0,1
56	3	-6	2	2,17750	41,434	0,1
57	0	-3	6	2,13785	42,239	0,6
58	4	-4	5	2,12303	42,548	0,9
59	1	-6	1	2,10018	43,034	0,3
60	-6	3	3	2,07475	43,588	0,4
61	-6	1	2	2,04373	44,285	0,2
62	2	2	6	2,04004	44,369	0,2
63	-5	2	5	2,02707	44,668	0,1
64	-5	0	4	2,00890	45,094	0,4
65	6	0	0	1,96838	46,075	0,1
66	2	-3	7	1,96087	46,262	0,1
67	1	5	3	1,95761	46,344	0,1
68	-3	-3	4	1,95314	46,456	0,1
69	-7	3	0	1,94129	46,756	0,1
70	4	3	1	1,92605	47,149	0,4
71	3	0	7	1,90896	47,597	0,1
72	-6	0	2	1,90607	47,673	0,1
73	2	5	0	1,89080	48,082	1,1
74	0	1	8	1,88551	48,226	0,9
75	7	-4	2	1,88081	48,354	0,3
76	7	-2	1	1,87673	48,466	0,2
77	0	-5	5	1,86820	48,702	1,0
78	5	-3	6	1,85514	49,067	0,1
79	-2	1	8	1,83914	49,522	0,1
80	5	2	2	1,83475	49,649	0,1
81	0	-2	8	1,81718	50,162	0,2
82	4	1	6	1,81161	50,327	1,6
83	7	-6	1	1,78793	51,041	0,4
84	2	5	3	1,77262	51,514	0,2

85	2	-3	8	1,75598	52,038	0,4
86	7	-1	2	1,75301	52,133	0,4
87	1	-6	5	1,74211	52,484	0,1
88	-7	4	4	1,73020	52,873	0,1
89	-3	0	8	1,71837	53,266	0,1
90	4	4	0	1,70455	53,732	0,9
91	2	-5	7	1,69959	53,902	0,7
92	0	0	9	1,69782	53,963	0,8
93	6	-3	6	1,69572	54,035	0,8
94	-5	-3	1	1,67656	54,704	0,2
95	-4	5	7	1,66522	55,108	0,1
96	0	6	5	1,65442	55,498	0,1
97	1	-2	9	1,64751	55,751	0,2
98	-4	7	5	1,63809	56,100	0,1
99	-2	-6	1	1,62757	56,495	1,0
100	-8	4	3	1,61616	56,930	0,1
101	2	-7	5	1,60764	57,260	0,1

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:17:27

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code:	01-089-6188
Common name:	Magnesium diiron(III) oxide
ICSD name:	Magnesium Iron Oxide
Empirical formula:	Fe ₂ MgO ₄
Chemical formula:	(Mg _{0.106} Fe _{0.894})(Fe _{0.553} Mg _{0.447}) ₂ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8,3750
b (Å):	8,3750
c (Å):	8,3750
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,52
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	587,43
Z:	8,00
RIR:	3,93

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Corrosion ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	087418
Test from ICSD:	At least one TF missing. No R value given.

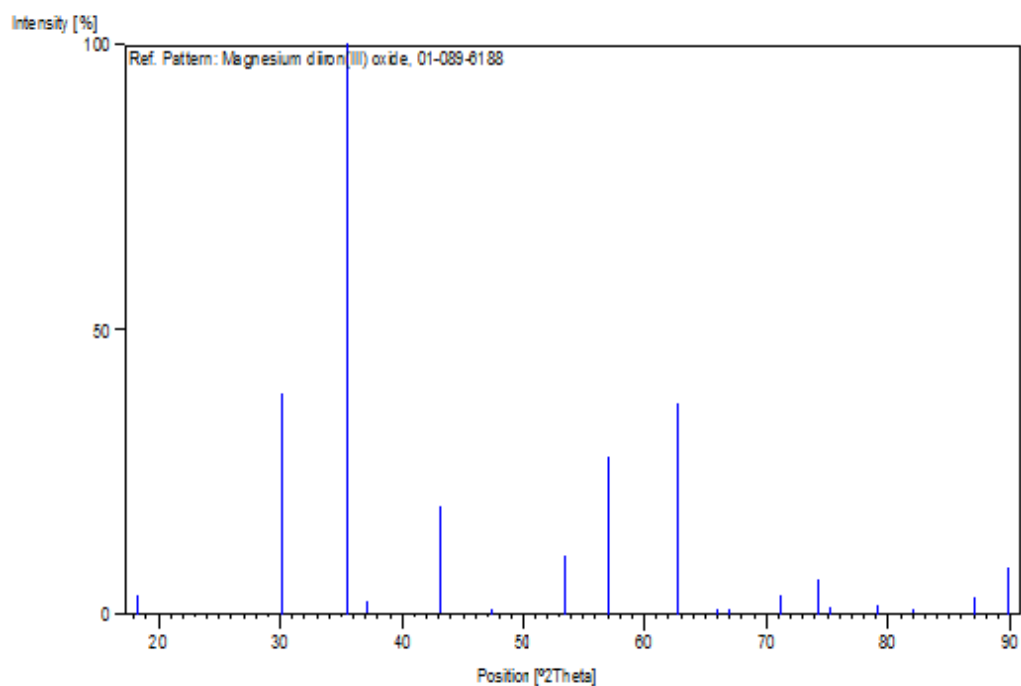
References

Date: 26/02/2019 Time: 09:17:27

File: 00-031-0296

6	3	3	1	1,92136	47,271	0,1
7	4	2	2	1,70954	53,563	10,3
8	5	1	1	1,61177	57,100	27,5
9	4	4	0	1,48050	62,704	36,7
10	5	3	1	1,41563	65,932	0,3
11	4	4	2	1,39583	66,989	0,1
12	6	2	0	1,32420	71,142	3,2
13	5	3	3	1,27718	74,188	6,2
14	6	2	2	1,26258	75,193	1,3
15	4	4	4	1,20883	79,171	1,8
16	5	5	1	1,17273	82,119	0,2
17	6	4	2	1,11916	86,989	3,0
18	7	3	1	1,09033	89,899	8,2

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:17:51

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code:	01-087-1979
Common name:	Cobalt hexafluorozirconate - HT
ICSD name:	Cobalt Zirconium Fluoride
Empirical formula:	CoF ₆ Zr
Chemical formula:	Co (ZrF ₆)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	7,9890
b (Å):	7,9890
c (Å):	7,9890
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,44
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	509,89
Z:	4,00
RIR:	8,45

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Corrosion ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

Additional pattern:	See PDF 00-046-1070.
Temperature:	REM TEM 27 C.
ICSD collection code:	083724

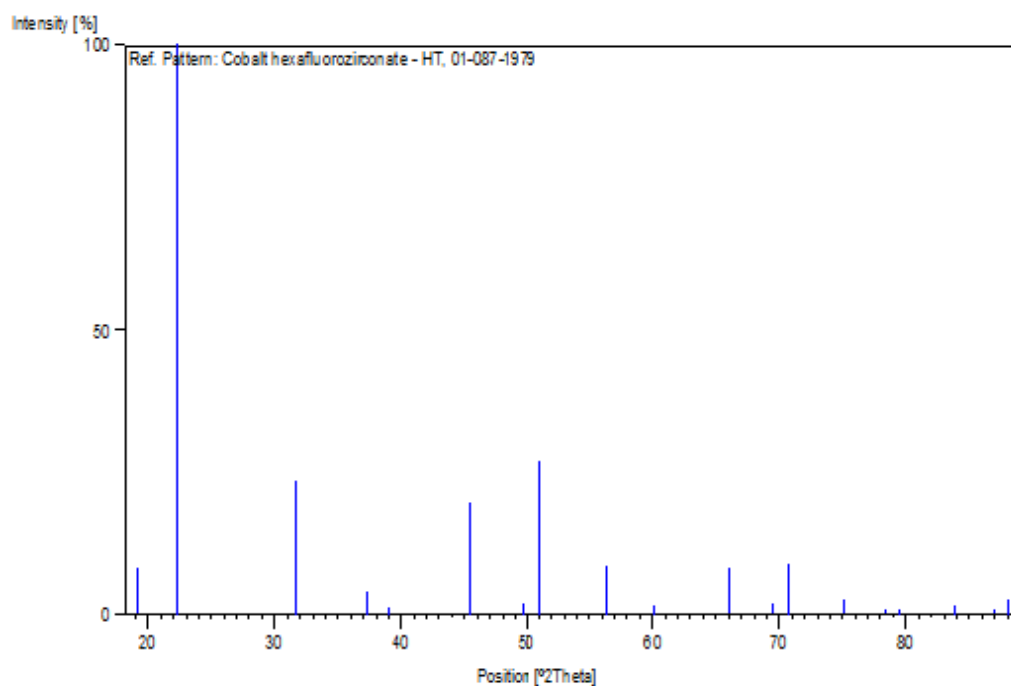
References

Date: 26/02/2019 Time: 09:17:51

File: 00-031-0296

5	2	2	2	2,30623	39,024	1,2
6	4	0	0	1,99725	45,372	19,6
7	3	3	1	1,83280	49,705	1,8
8	4	2	0	1,78639	51,088	26,9
9	4	2	2	1,63075	56,375	8,4
10	5	1	1	1,53748	60,134	1,6
11	4	4	0	1,41227	66,109	7,9
12	5	3	1	1,35039	69,560	1,7
13	4	4	2	1,33150	70,693	8,7
14	6	2	0	1,26317	75,152	2,5
15	5	3	3	1,21831	78,435	0,6
16	6	2	2	1,20439	79,521	0,9
17	4	4	4	1,15311	83,829	1,8
18	7	1	1	1,11868	87,036	1,0
19	6	4	0	1,10787	88,102	2,7

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:19:37

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code: 01-081-1323
 ICSD name: Zirconium Oxide
 Empirical formula: $O_2Zr_{0.946}$
 Chemical formula: $Zr_{0.946}O_2$

Crystallographic parameters

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

a (Å): 5,1376
 b (Å): 5,1376
 c (Å): 5,2617
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 2,83
 Volume of cell (10⁶ pm³): 138,88
 Z: 2,00

RIR: 7,54

Status, subfiles and quality

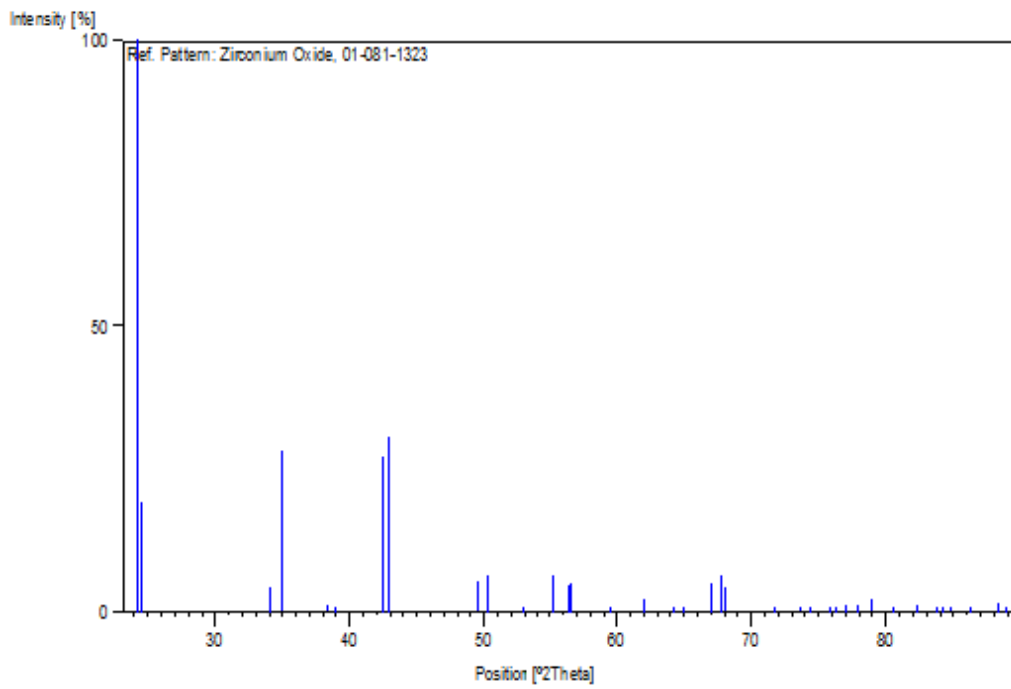
Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
 Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 ICSD Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 01-081-1320.
 Temperature: REM TEM 947 C.
 ICSD collection code: 072702
 Text from ICSD: Check sum slightly deviated from zero

4	2	0	0	2,56879	34,899	28,3
5	1	0	2	2,34167	38,411	1,2
6	2	0	1	2,30838	38,987	0,1
7	1	1	2	2,13077	42,386	27,2
8	2	1	1	2,10560	42,918	30,8
9	2	0	2	1,83795	49,557	5,3
10	2	2	0	1,81641	50,185	6,4
11	2	1	2	1,73054	52,862	0,4
12	1	0	3	1,65983	55,302	6,4
13	3	0	1	1,62844	56,462	4,9
14	3	1	0	1,62464	56,606	5,2
15	3	1	1	1,55233	59,501	0,1
16	2	2	2	1,49475	62,040	2,2
17	2	0	3	1,44847	64,255	0,1
18	3	0	2	1,43523	64,920	0,1
19	2	1	3	1,39412	67,082	5,2
20	3	1	2	1,38231	67,732	6,3
21	3	2	1	1,37536	68,121	4,2
22	0	0	4	1,31542	71,690	0,6
23	4	0	0	1,28439	73,703	1,0
24	1	0	4	1,27431	74,383	0,1
25	3	2	2	1,25293	75,875	0,1
26	4	0	1	1,24776	76,245	0,1
27	1	1	4	1,23683	77,042	1,4
28	3	0	3	1,22530	77,903	1,4
29	4	1	1	1,21251	78,884	2,2
30	3	1	3	1,19187	80,526	0,1
31	2	0	4	1,17083	82,281	1,3
32	4	0	2	1,15419	83,733	0,6
33	4	2	0	1,14880	84,215	1,0
34	2	1	4	1,14156	84,874	0,1
35	4	1	2	1,12612	86,319	0,1
36	3	2	3	1,10593	88,297	1,5
37	3	3	2	1,10000	88,898	0,8

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:20:05

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code: 01-082-1048

Common name: Zinc aluminium iron
ICSD name: Zinc Aluminum Iron Oxide

Empirical formula: $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4\text{Zn}$
Chemical formula: $\text{Zn}(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.5})\text{O}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd-3m
Space group number: 227

a (Å): 8,3571
b (Å): 8,3571
c (Å): 8,3571
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,16
Volume of cell (10⁶ pm³): 583,67
Z: 8,00

RIR: 5,06

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
ICSD Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 075103

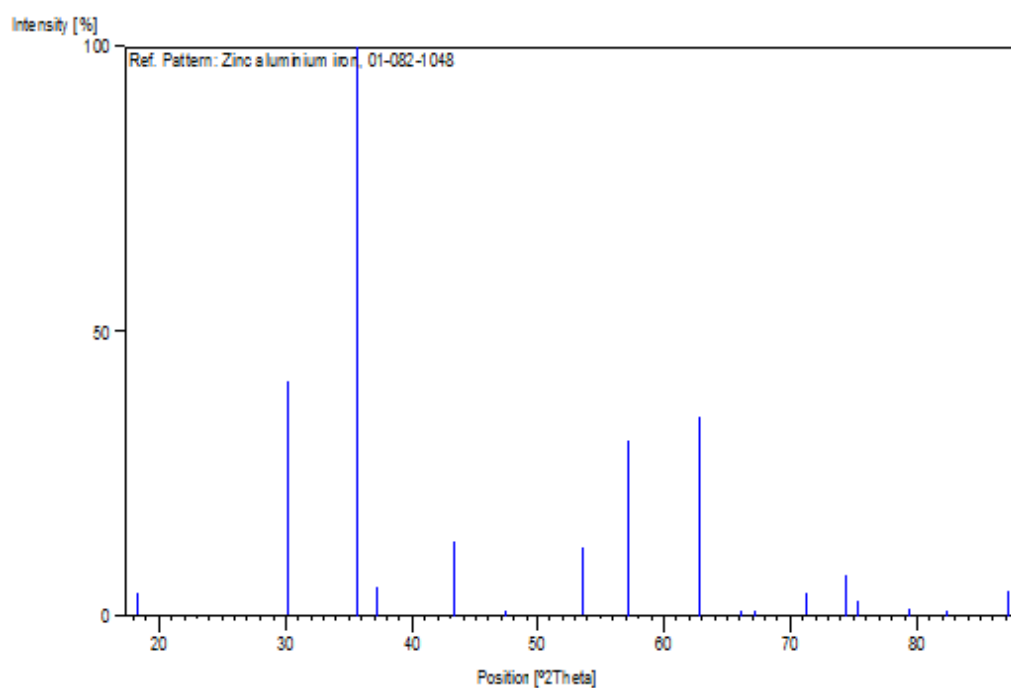
References

Date: 26/02/2019 Time: 09:20:05

File: 00-031-0296

7	4	2	2	1,70589	53,687	11,8
8	5	1	1	1,60832	57,233	30,7
9	4	4	0	1,47734	62,854	34,7
10	5	3	1	1,41261	66,091	0,2
11	4	4	2	1,39285	67,151	0,1
12	6	2	0	1,32137	71,317	3,8
13	5	3	3	1,27445	74,374	7,1
14	6	2	2	1,25988	75,383	2,5
15	4	4	4	1,20624	79,374	1,1
16	5	5	1	1,17023	82,333	0,2
17	6	4	2	1,11676	87,223	4,2

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:22:05

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code: 03-065-6074
PDF index name: Cobalt Iron Tin
Empirical formula: $\text{Co}_2\text{Fe}_3\text{Sn}_3$
Chemical formula: $\text{Co}_2\text{Fe}_3\text{Sn}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194

a (Å): 4,1800
b (Å): 4,1800
c (Å): 5,1980
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 10,15
Volume of cell (10⁶ pm³): 78,65
Z: 0,75

RIR: 7,61

Subfiles and Quality

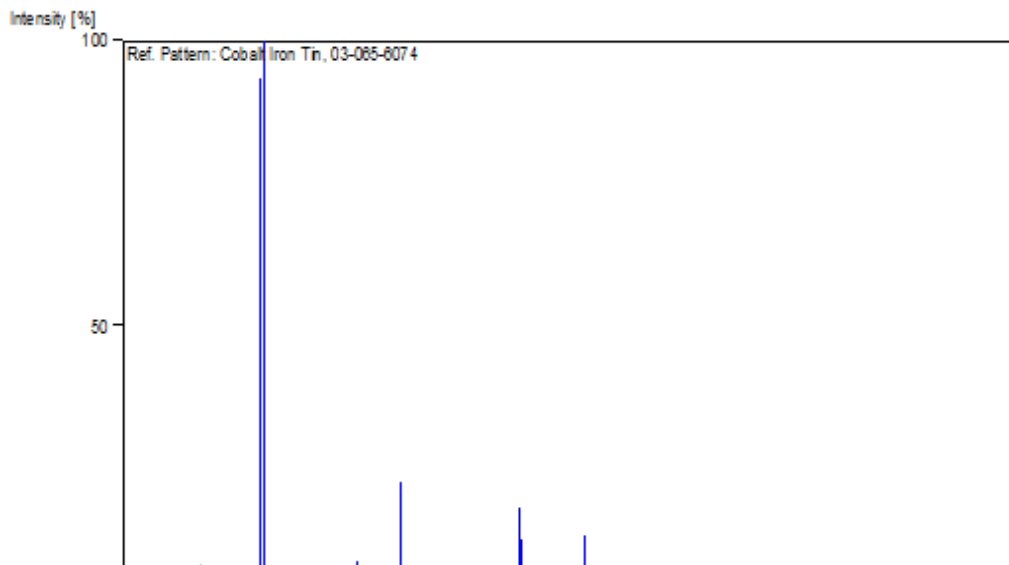
Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
NIST Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments**References**

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure: Djega-Mariadassou, C., Both, E., Trumphy, G., *Ann. Chim. (Paris)*

10	2	0	2	1,48530	62,479	22,6
11	2	1	0	1,36823	68,526	0,1
12	0	0	4	1,29950	72,707	4,6
13	2	0	3	1,25162	75,968	0,1
14	2	1	2	1,21070	79,025	17,8
15	3	0	0	1,20666	79,341	12,2
16	1	1	4	1,10357	88,535	13,0
17	3	0	2	1,09446	89,468	1,5
18	2	2	0	1,04500	94,975	5,2
19	3	1	0	1,00400	100,212	0,1
20	1	0	5	0,99921	100,871	0,1
21	3	0	3	0,99020	102,142	0,1
22	2	2	2	0,96956	105,213	0,9
23	3	1	2	0,93655	110,669	6,3
24	2	0	5	0,90148	117,405	0,1
25	3	0	4	0,88424	121,184	6,2
26	0	0	6	0,86633	125,533	0,1
27	4	0	2	0,85466	128,656	2,6
28	1	0	6	0,84254	132,201	2,5
29	2	1	5	0,82776	137,051	0,1
30	2	2	4	0,81436	142,135	5,4
31	4	0	3	0,80217	147,592	0,1
32	1	1	6	0,80030	148,523	0,6

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:22:42

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code:	01-075-0198
Mineral name:	Nichromite, syn
Common name:	Nickel dichromium oxide
ICSD name:	Nickel Chromium Oxide
Empirical formula:	Cr ₂ NiO ₄
Chemical formula:	NiCr ₂ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8,2990
b (Å):	8,2990
c (Å):	8,2990
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,27
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	571,58
Z:	8,00
RIR:	4,87

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Corrosion ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

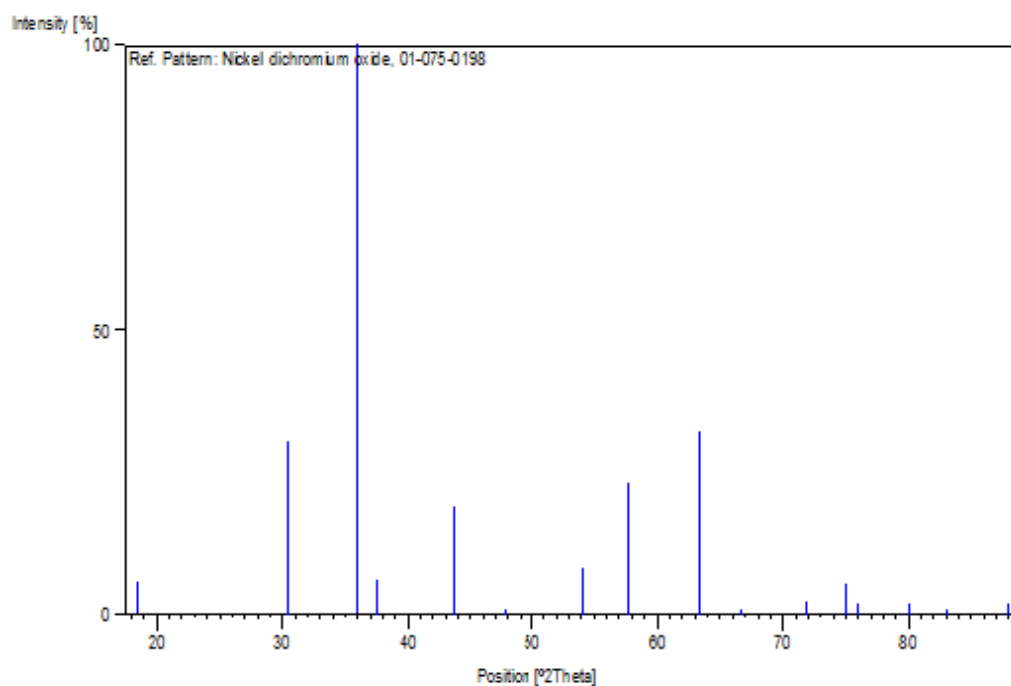
Sample preparation:	Prepared in KCl flux at 1273 K.
Additional pattern:	See PDF 23-1271.
ICSD collection code:	030925

Date: 26/02/2019 Time: 09:22:42

File: 00-031-0296

2	2	2	0	2,93414	30,440	30,4
3	3	1	1	2,50224	35,859	100,0
4	2	2	2	2,39571	37,511	6,1
5	4	0	0	2,07475	43,588	19,0
6	3	3	1	1,90392	47,730	0,9
7	4	2	2	1,69403	54,093	8,1
8	5	1	1	1,59714	57,671	23,0
9	4	4	0	1,46707	63,345	31,9
10	5	3	1	1,40279	66,613	0,5
11	6	2	0	1,31219	71,894	2,4
12	5	3	3	1,26559	74,984	5,6
13	6	2	2	1,25112	76,004	1,9
14	4	4	4	1,19786	80,041	1,9
15	5	5	1	1,16209	83,036	0,3
16	6	4	2	1,10900	87,989	2,1

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:23:07

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code: 00-025-1065
 PDF index name: Neodymium Phosphate
 Empirical formula: NdO_4P
 Chemical formula: NdPO_4
 Second chemical formula: $0.5 (\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: $P2_1/n$
 Space group number: 14

a (Å): 6,7441
 b (Å): 6,9584
 c (Å): 6,4111
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 103,6700
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm^3): 5,43
 Volume of cell (10^6 pm^3): 292,34
 Z: 4,00

RIR: 1,00

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Common Phase
 Educational pattern
 NBS pattern
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Light violet-pink
 General comments: Pattern taken at 25 C.
 NdPO_4 also occurs in a low temperature modification which m

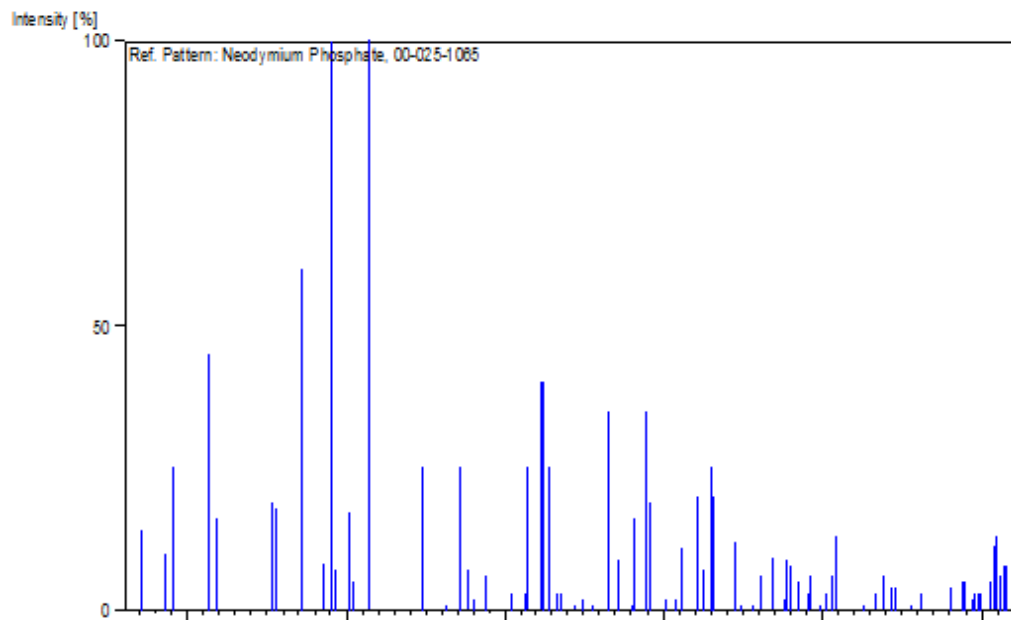
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	-1	0	1	5,17000	17,137	14,0
2	-1	1	0	4,78000	18,547	10,0
3	0	1	1	4,64500	19,091	25,0
4	-1	1	1	4,15100	21,389	45,0
5	1	0	1	4,06400	21,852	16,0
6	1	1	1	3,50800	25,369	19,0
7	0	2	0	3,47900	25,584	18,0
8	2	0	0	3,27700	27,191	60,0
9	0	0	2	3,11600	28,625	8,0
10	1	2	0	3,07200	29,044	100,0
11	0	2	1	3,04000	29,356	7,0
12	2	1	0	2,96500	30,116	17,0
13	-2	1	1	2,93300	30,453	5,0
14	-1	1	2	2,84200	31,453	100,0
15	-2	0	2	2,58300	34,701	25,0
16	2	1	1	2,47900	36,206	1,0
17	1	1	2	2,42300	37,073	25,0
18	-2	2	0	2,38500	37,686	7,0
19	-2	2	1	2,36800	37,967	2,0
20	0	2	2	2,32100	38,766	6,0
21	-3	0	1	2,23300	40,359	3,0
22	1	3	0	2,18700	41,246	3,0
23	0	3	1	2,17400	41,504	25,0
24	-1	0	3	2,12900	42,423	40,0
25	-3	1	1	2,12600	42,486	40,0
26	2	2	1	2,10900	42,845	25,0
27	3	1	0	2,08500	43,363	3,0
28	1	2	2	2,07500	43,583	3,0
29	-1	1	3	2,03800	44,416	1,0
30	1	3	1	2,01500	44,950	2,0
31	0	1	3	1,99100	45,522	1,0
32	2	1	2	1,94900	46,560	35,0
33	3	0	1	1,92400	47,202	9,0
34	-2	3	0	1,89200	48,050	1,0
35	-2	3	1	1,88500	48,240	16,0
36	-1	3	2	1,86000	48,930	35,0
37	3	2	0	1,85100	49,184	19,0
38	-1	2	3	1,81650	50,182	2,0
39	1	1	3	1,79450	50,841	2,0
40	0	2	3	1,78340	51,180	11,0
41	-3	2	2	1,75210	52,162	20,0
42	0	4	0	1,74000	52,553	7,0
43	1	3	2	1,72660	52,992	25,0
44	-3	0	3	1,72150	53,161	20,0
45	1	4	0	1,68100	54,540	10,0

Date: 26/02/2019 Time: 09:23:07

File: 00-031-0296

59	-2	1	4	1,51930	60,930	13,0
60	4	2	0	1,48200	62,634	1,0
61	4	1	1	1,46590	63,401	3,0
62	-1	2	4	1,45540	63,912	6,0
63	2	2	3	1,44770	64,293	4,0
64	-2	4	2	1,44301	64,527	4,0
65	0	2	4	1,42140	65,630	1,0
66	-3	1	4	1,40920	66,271	3,0
67	4	2	1	1,37680	68,040	4,0
68	-4	3	1	1,36360	68,791	5,0
69	3	4	0	1,36050	68,970	5,0
70	3	0	3	1,35340	69,383	2,0
71	-4	2	3	1,35070	69,542	3,0
72	-1	4	3	1,34700	69,761	3,0
73	-1	5	1	1,34360	69,963	3,0
74	0	4	3	1,33320	70,589	5,0
75	3	1	3	1,32920	70,834	11,0
76	3	3	2	1,32700	70,969	13,0
77	-5	1	1	1,32370	71,173	6,0
78	-3	4	2	1,32000	71,403	8,0
79	-1	3	4	1,31870	71,484	8,0

Stick Pattern



Date: 26/02/2019 Time: 09:23:47

File: 00-031-0296

Name and formula

Reference code: 03-065-5334
PDF index name: Cobalt Nickel Tin Titanium
Empirical formula: CoNiSnTi
Chemical formula: TiCoNiSn

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 6,0860
b (Å): 6,0860
c (Å): 6,0860
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 8,37
Volume of cell (10⁶ pm³): 225,42
Z: 4,00
RIR: 13,43

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
NIST Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Sample preparation: prepared by the arc melting of the stoichiometric amounts of hi annealed and water-quenched

References

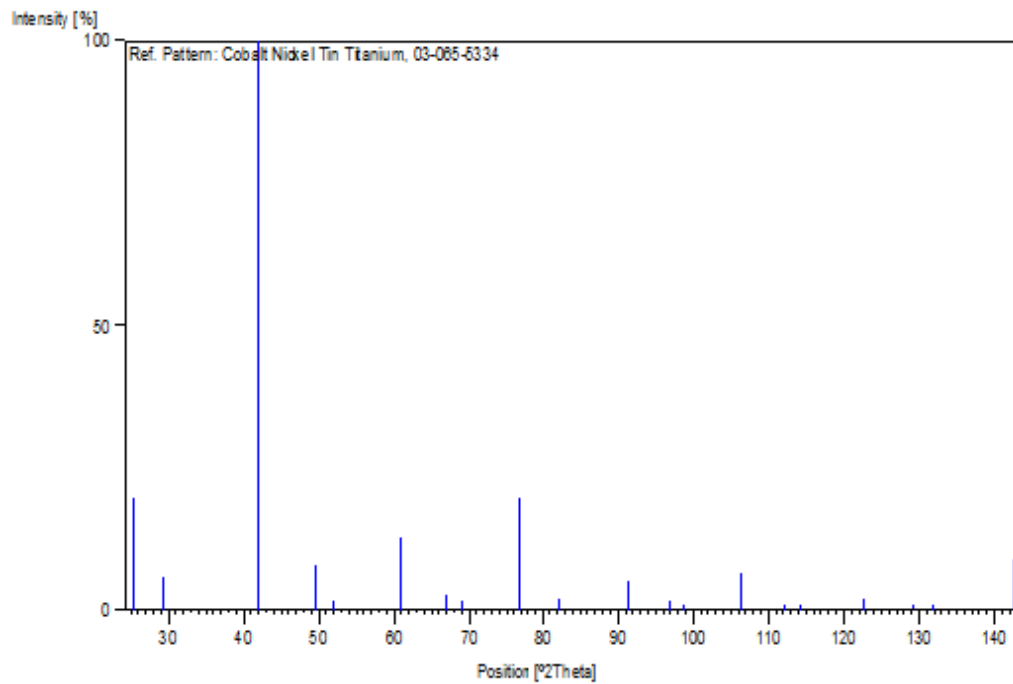
Primary reference: *Calculated from NIST using POWDER-12++*

Date: 26/02/2019 Time: 09:23:47

File: 00-031-0296

7	3	3	1	1,39622	66,968	2,7
8	4	2	0	1,36087	68,948	1,6
9	4	2	2	1,24230	76,641	19,6
10	5	1	1	1,17125	82,245	1,7
11	4	4	0	1,07586	91,448	5,1
12	5	3	1	1,02872	96,972	1,5
13	6	0	0	1,01433	98,826	0,8
14	6	2	0	0,96228	106,355	6,5
15	5	3	3	0,92811	112,191	0,6
16	6	2	2	0,91750	114,188	0,5
17	4	4	4	0,87844	122,541	1,7
18	7	1	1	0,85221	129,347	0,9
19	6	4	0	0,84398	131,763	0,5
20	6	4	2	0,81328	142,581	8,9

Stick Pattern



PRODUCTION SCIENTIFIQUES

Publications

- **A. Djeridi**, N. Kamel, A. Benmounah, D. Moudir, S. Kamariz, Y. Mouheb, Synthesis, characterization and thermal behavior assessment of an iron phosphate glass dedicated for nuclear waste confinement, *Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials*, **47** (4), 442 - 448, 2017.
- N. Kamel, D. Moudir, Z. Kamel, **A. Djeridi**, 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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$, synthesized at a low melting temperature, *Journal of Materials Science and Engineering A* 3 (4), p: 209-223, 2013.

Communications Internationales

- **A. Djeridi**, N. Kamel, A. Benmounah, D. Moudir, S. Kamariz, Y. Mouheb, F. Aouchiche, Synthesis of an iron phosphate glass loaded with a complex nuclear waste mixture, International Conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications, AMPSECA2017, Agadir, Morocco, 2017.
- **A. Djeridi**, N. Kamel, A. Guittoum, A. Benmounah, D. Moudir, S. Kamariz, Y. Mouheb, Mössbauer spectroscopic study of iron phosphate glass for radioactive waste storage, 1st International Conference on Radiations and Applications ICRA'17, Algiers, 2017.
- **A. Djeridi**, N. Kamel, A. Benmounah, D. Moudir, S. Kamariz, Y. Mouheb, Relation between the properties and the microstructure of an iron phosphate glass dedicated to nuclear waste immobilization, International Conférence on Engineering Technologies ICENTE'17, Konya, Turquie, 2017.
- **A. Djeridi**, N. Kamel, A. Benmounah, D. Moudir, S. Kamariz, Y. Mouheb, Étude de l'influence du fer sur la microstructure d'un verre phosphate destiné au confinement des déchets radioactifs, 3rd International Symposium on Materials and Sustainable Development ISMSD2017, Boumerdes - Algeria, 2017.
- **A. Djeridi**, S. Mouhammou, N. Kamel, A. Benmounah, D Moudir, Z. Kamel, R. Souag, S. Kamariz, Y. Mouhab, F. Aouchiche, «Variations des propriétés de base d'un verre nucléaire aluminosilicate riche en Ti en fonction de la teneur en Ce », International Symposium on Materials ans Sustainable Development, CIMDD2013, Boumerdes, 2013.
- D. Moudir, N. Kamel, H. Belabes, Z. Kamel, F. Aouchiche, S. Kamariz, Y. Mouheb, R. Souag, **A. Djeridi**, «Optimisation des conditions de synthèse d'un analogue de la pollucite simulée au potassium, matrice potentielle pour le confinement du Cs», International Symposium on Materials ans Sustainable Development, CIMDD2013, Boumerdes, 2013.

Communications nationales

- **A. Djeridi**, N. Kamel, A. Benmounah, D. Moudir, S. Kamariz, Y. Mouheb, F. Aouchiche, Phase transition phenomena in an iron phosphate glass and thermal stability criteria, JCH7 EMP, Algérie, 2017.