



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Discipline : Chimie des matériaux

Présentée par

Anne-Lise CHABAUTY

le 31 octobre 2018

CONDITIONNEMENT DE L'IODE RADIOACTIF DANS DES VERRES DE PHOSPHATE D'ARGENT

devant le **jury** composé de :

Pr. E. Fargin
DR. A. Pradel
CR. D. Caurant
Pr. L. Montagne
Dr. F. O. Méar
Dr. L. Campayo
M. S. Schumacher

ICMCB, Bordeaux
ICGM - Montpellier
Chimie ParisTech
UCCS, Lille
UCCS, Lille
CEA Marcoule
ANDRA

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse
Examineur
Invité



REMERCIEMENTS

Après trois ans de travail sur les verres de phosphate (voire même un peu plus, si on compte le stage qui a précédé cette thèse), voici venu le moment de raccrocher la blouse et de faire le bilan. Et comme ce manuscrit n'existerait pas sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, je tiens dans ces quelques lignes à leur exprimer mes plus sincères remerciements.

Dans un premier temps, je souhaite remercier les membres de mon jury, qui ont bien voulu accepter d'examiner et de juger mon travail. Je remercie ainsi Evelyne Fargin, présidente du jury, Annie Pradel et Daniel Caurant, rapporteurs de mon manuscrit, et Stephan Schumacher, membre invité de l'ANDRA.

Je tiens ensuite à remercier le CEA, qui a financé ces travaux. Au cours de ces trois ans, j'ai également eu l'occasion de faire partie de deux laboratoires différents : l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, à Lille, et le Laboratoire d'étude et Développement des Matrices de Conditionnement, au CEA de Marcoule. Je souhaite remercier ces deux laboratoires et tout leur personnel de m'avoir accueillie chaleureusement.

Je remercie également tout particulièrement les trois personnes qui m'ont fait confiance en me proposant ce sujet de thèse et qui ont constitué mon équipe d'encadrement. Merci à Lionel Montagne et François Méar, mes deux directeurs de thèse à Lille. Malgré vos emplois du temps chargés vous avez toujours su vous rendre disponibles pour discuter de mes derniers résultats, et ceci malgré la distance qui nous a séparés pendant un an et demi. Merci donc pour tous nos échanges, vos conseils avisés et vos remarques. Je souhaite également remercier chaleureusement Lionel Campayo, mon encadrant à Marcoule, qui m'a encadrée au jour le jour. J'ai beaucoup apprécié toutes nos discussions, qu'elles soient formelles ou informelles, assis devant une présentation PowerPoint ou bien au détour d'un couloir. Tes conseils, ta patience et ta pédagogie m'ont permis d'avancer malgré les embuches que j'ai pu trouver sur le chemin. Tu as également toujours su me rassurer lorsque j'en avais besoin. Un grand merci à toi donc, pour ces trois années et demi (Et je suis désolée d'avoir déçu tes espoirs de me voir partir dans la recherche académique ;)).

Ces travaux n'auraient pas pu être menés à bien sans l'aide précieuse de tout le personnel technique. Je tiens donc à remercier Véronique Alaimo, qui s'est chargée de mes (nombreuses) analyses ICP, les Bertrand(s), au bâtiment C4, qui ont toujours été disponibles pour m'apporter leur aide sur les analyses RMN, Laurence et Nora, qui se sont occupées de mes analyses DRX et DSC à Lille, Jean-Luc, responsable attitré du labo verres de l'UCCS, qui a toujours répondu présent lorsque j'avais besoin d'aide, et Maxence, pour son support logistique et sa bonne humeur constante. Du côté de Marcoule, je remercie en particulier les membres du LCLT qui m'ont apporté leur aide pour la mise en place de mes expériences de lixiviation et pour

l'interprétation des résultats. Je remercie ainsi Florence B., pour son aide sur mes tests en réacteurs fermés, Patrick J., pour son aide sur les tests de types V_0 , ainsi que Pierre F. et Stéphane G. pour nos discussions sur mes résultats d'altération à long terme. Enfin, je souhaite également remercier les personnes du secrétariat, qui ont toujours répondu présentes en cas de besoin administratif. Je pense ici à Anne, Eric et Virginie (à Lille), et Pascale et Fabienne (à Marcoule).

Au-delà de la science, cette thèse a également été l'occasion de faire beaucoup de belles rencontres, à commencer par la grande famille du LDMC. Malgré mon départ à la fin de mon stage pour passer un an et demi à Lille, à chacun de mes passages dans le sud j'avais l'impression de revenir à la maison. Merci à tous de votre accueil, de votre bonne humeur, de votre gentillesse et de votre aide. La liste est longue (trop pour trouver une table à la cantine le midi en heure de pointe ;)), il est donc difficile de remercier tout le monde individuellement, mais je tiens à vous dire merci à tous : Charlène, Virginie A., Virginie L., Valérie, Myriam, Thierry, Sylvain M., Jennifer, Alexandra, Jean-Christophe, Sylvain V., Isabelle H., Isabelle G., Damien, Hélène, Nicolas, Julia, Annabelle, Muriel, Elise, Jean-Luc et Olivier.

Je n'oublie pas non plus tous les occupants du 438, qui méritent un paragraphe à eux seuls ! La bonne ambiance qui règne entre ces murs a clairement beaucoup joué sur ma capacité à me lever le matin ;). Blague à part, j'ai passé d'excellents moments avec vous tous, que ce soit autour de la machine à café (et la question habituelle : est-ce qu'il y a des touillettes aujourd'hui ?), autour d'un verre au Central, ou bien en balade dans la région (les cascades du Sautadet, l'endroit parfait pour se baigner le soir après le travail quand il fait chaud). J'ai donc une pensée particulière pour tous les thésards, post-docs, stagiaires et alternants qui ont arpentés ces bureaux :

- Les anciens tout d'abord, qui ont su montrer le bon exemple : Elodie et Victor, pas vraiment du 438 mais c'était tout comme, Pierrick, dont les visites après son départ à l'ICSM étaient toujours appréciées, Hélène et son extraordinaire bonne humeur matinale, Judith, qui aura toujours été pleine de bons conseils (et d'histoires perturbantes également), Maxime, qui n'est jamais vraiment parti, même si son bureau se trouve à présent dans le bâtiment d'en face, Thomas et Mathieu ;
- Ceux qui sont là depuis le début, et qui sont arrivés au bout du chemin cette année également : Dylan, co-bureau de la première heure, à l'époque du bureau 108, et Marie, notre correspondante spéciale de l'AISTHER, dont la photo à taille humaine sur le mur m'aura fait me retourner plus d'une fois ;
- Ceux qui sont venus, et qui sont déjà repartis : Nicolas, qui nous a ouvert les portes de son bureau en grand pour regarder les épreuves de biathlon aux JO, tous

les stagiaires que j'ai eu l'occasion de rencontrer, et en particulier Alexandre et Aliénor, les deux stagiaires que j'ai moi-même encadrés ;

- Et enfin ceux qui sont arrivés en cours de route, et à qui je souhaite bonne chance pour la suite : Boris, grand sportif, voisin de couloir et camarade de thématique (l'iode, ça rassemble), Luiz, qui a essayé en vain d'instaurer le vendredi où on parle tous portugais, Cloé, qui a finalement réussi à terminer le canapé que l'on ne pensait jamais voir (est-ce que tu as passé la couche de vernis finalement ? :)), Thibault, le second sportif du bâtiment, et Marine, presque voisine à Codolet.

Merci à tous pour ces années passées ensemble !

On n'a pas partagé le même bâtiment, on ne faisait même pas partie du même département, et pourtant on a également partagé beaucoup de choses depuis que je suis revenue de Lille à Marcoule, il me semble donc important de remercier « les gens qui travaillent au 399, et ceux qui en rêvent » (mais en rêve-t-on vraiment finalement ? :p). Une grande pensée donc à Gaël (créateur de ma plus grande fierté, le hashtag #MerciAnneLise), Paul (même si tu as trahi les verriers pour partir au 399), Vincent (le premier bleu), Nicolas (le nouveau bleu), Victor (organisateur officiel de réunions Tupperware), Martin, Lenaïc et Julia. Merci à vous pour tous les bons moments que l'on a passés ensemble et nos soirées jeux qui m'ont fait découvrir de vraies merveilles.

Enfin, mon temps passé à Lille m'a également permis de rencontrer de nombreux doctorants avec qui j'ai passé de très bons moments. Merci donc à Thibault et Denys, les deux anciens du bureau 117, Pauline, Gaël (qui a le droit à une double citation), Raynald, notre Père Castor officiel, Nicolas, Sarah, Kadiali, Florian, Artem, Maxime, Paul-Henri et Martin.

Enfin mes dernières lignes sont l'occasion de remercier tous ceux qui m'ont soutenue de plus loin, sans même s'en rendre compte parfois. Je remercie donc toute ma famille, et en particulier mes parents, mes deux frères et ma sœur. Vous avez toujours été là pour moi, à me soutenir et m'encourager, et si je suis arrivée si loin aujourd'hui, c'est un peu grâce à vous également. Je remercie également Coline et Axel, ma nièce et mon neveu, qui, bien que trop jeunes pour m'avoir aidée à rédiger ce manuscrit, ont tout de même constitué un rayon de soleil plus que bienvenu dans ma vie ces dernières années. Je remercie aussi Pauline, qui aura répondu présente pendant toute la durée de cette thèse, en témoignent les gigantesques quantités de mails et de sms échangées au cours de ces trois années. Qui aurait cru, lorsque l'on faisait inlassablement le tour du stade à l'école primaire, que l'on se retrouverait une vingtaine d'années plus tard toutes les deux en thèse au CEA ? Après tout ce temps, je suis ravie d'avoir pu partager cette nouvelle expérience avec toi ! Pour terminer, je souhaite aussi remercier celui qui partage ma vie depuis un peu plus de deux ans à présent, Blaise. Malgré la distance qui nous a séparés pendant une grande partie de cette période, tu as toujours été présent, que ce soit dans mes moments de bonheur ou bien dans mes instants de doute, et je t'en remercie. A présent que nos

deux thèses sont terminées, il est temps pour nous de voir où nous mène la suite de notre chemin.
Sache que tant que c'est avec toi, peu importe où celui-ci nous emporte, j'ai hâte de le parcourir !

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	13
I. LES DECHETS NUCLEAIRES.....	14
1. Généralités sur les déchets radioactifs	14
2. Gestion des déchets nucléaires.....	16
II. LE CAS PARTICULIER DE LA GESTION DE L'IODE	21
1. Généralités sur l'iode	21
2. Gestion de l'iode radioactif.....	22
3. Le conditionnement de l'iode.....	25
III. LES VERRES DE PHOSPHATES POUR LE CONDITIONNEMENT DE L'IODE	36
1. Généralités.....	36
2. Quelles stratégies pour répondre à la problématique ?	43
3. Formulation d'un verre de phosphate à forte durabilité chimique.....	45
IV. OBJECTIFS ET STRATEGIES RETENUES	57
CHAPITRE II : MICROSTRUCTURE ET STRUCTURE DES VERRES DE PHOSPHATE D'ARGENT – LIEN AVEC LES PROPRIETES THERMIQUES	61
I. METHODE EXPERIMENTALE	62
1. Compositions verrières	62
2. Protocoles de synthèse	64
3. Caractérisation des verres élaborés.....	65
4. Conclusion.....	68
II. ETUDE MICROSTRUCTURALE	70
1. Effet de l'ajout d'un agent de réticulation sur la microstructure des systèmes sans iode	70
2. Effet de l'ajout d'un agent de réticulation sur la microstructure des systèmes avec iode	75
3. Discussion des résultats	85
4. Conclusion.....	89
III. STRUCTURE DES VERRES.....	91
1. Coordination des agents de réticulation.....	91
2. Effet des agents de réticulation sur les frites	92
3. Effet de l'ajout d'iode sur les verres de phosphate	98
4. Discussion des résultats	105
5. Conclusion.....	108
IV. PROPRIETES THERMIQUES	110
1. Effet des agents de réticulation sur les propriétés thermiques des frites.....	110
2. Effet de l'ajout de l'iode sur les propriétés thermiques des verres étudiés.....	114
3. Discussion des résultats	118
4. Conclusion.....	120
V. CONCLUSION.....	121

CHAPITRE III : ALTERATION DES VERRES	123
I. METHODOLOGIE	124
1. <i>Démarche</i>	124
2. <i>Méthode expérimentale</i>	125
II. ETUDE DU REGIME D'ALTERATION INITIAL.....	131
1. <i>Influence du système choisi sur la vitesse d'altération initiale</i>	131
2. <i>Influence des agents de réticulation sur la vitesse initiale d'altération</i>	140
III. ETUDE DU REGIME D'ALTERATION RESIDUEL.....	152
1. <i>Etude des verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀ sans agent de réticulation</i>	152
2. <i>Effet des agents de réticulation sur les verres phosphatiques</i>	156
3. <i>Etude des verres phospho-molybdiques</i>	164
4. <i>Discussion</i>	173
5. <i>Conclusion</i>	174
IV. ETUDE DE L'INFLUENCE DU MILIEU SUR LE REGIME D'ALTERATION RESIDUEL	176
1. <i>Etude des verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀ sans agent de réticulation</i>	176
2. <i>Etude des verres de phosphate réticulés</i>	179
3. <i>Effet du milieu d'altération sur les verres phospho-molybdique</i>	186
4. <i>Discussion</i>	191
5. <i>Conclusion</i>	192
V. CONCLUSION.....	194
CONCLUSION GENERALE.....	197
BIBLIOGRAPHIE.....	203
ANNEXES	209
ANNEXE 1 : INSERTION D'IODE DANS DES MATRICES DE PHOSPHATE DE PLOMB – RESULTATS PRELIMINAIRES	210
1. <i>Insertion d'iode dans des matrices Pb(PO₃)₂</i>	210
2. <i>Etude de l'insertion d'iode sous forme AgI dans des matrices mixtes</i>	214
ANNEXE 2 : ETUDE DE L'INFLUENCE DU TAUX EN IODE SUR LA VITESSE D'ALTERATION INITIALE.....	218
1. <i>Système Ag₅P₃O₁₀</i>	218
2. <i>Système AgPO₃</i>	222
3. <i>Discussion</i>	225
ANNEXE 3 : COMPOSITIONS THEORIQUES ET EXPERIMENTALES DES VERRES SYNTHETISES.....	227
1. <i>Composition des frites</i>	227
2. <i>Composition des verres à l'iode</i>	229
ANNEXE 4 : FIGURES COMPLEMENTAIRES DU CHAPITRE 2	232
1. <i>Etude microstructurale des frites</i>	232
2. <i>Identification des cristallisations observées dans le verre AgI-AgPO₃-5Bi₂O₃</i>	234
ANNEXE 5 : FIGURES COMPLEMENTAIRES DU CHAPITRE 3	236
1. <i>Suivi des tests de lixiviation</i>	236
2. <i>Cartographies élémentaires</i>	244

INTRODUCTION

En France, les déchets radioactifs de haute activité à vie longue sont conditionnés au sein du verre borosilicaté R7T7 élaboré à l'usine de La Hague. De par sa stabilité thermique, sa durabilité chimique et sa tenue à l'auto-irradiation, ce verre est un très bon candidat pour le stockage à long terme de ces déchets. Les solutions de produits de fission sont incorporées après calcination dans un bain de verre en fusion à 1100 °C, et le verre coulé dans des conteneurs en acier inoxydable qui sont ensuite scellés. Ces conteneurs sont alors entreposés en attente d'un stockage en couche géologique profonde.

Cependant, à l'heure actuelle, certains déchets ne peuvent pas être gérés selon ce procédé. C'est notamment le cas de l'iode faisant l'objet de ce travail. En effet, l'iode est hautement volatil et ne peut donc pas être incorporé dans le verre R7T7 aux températures citées. Par conséquent, il fait actuellement l'objet d'une gestion par dilution isotopique en milieu marin. Compte tenu de nouvelles thématiques, telles que le développement d'usines de retraitement dites « zéro rejet », le développement d'usines « Inland » n'ayant pas accès à une frontière maritime, ou bien même l'hypothétique réduction des autorisations de rejets, le CEA mène des recherches sur de nouvelles voies de gestion permettant de limiter le rejet en iode.

Dans ce contexte, un intérêt particulier est porté à un conditionnement de l'iode, préalablement piégé sous forme d'iodure d'argent AgI, dans une matrice en vue d'un stockage en couche géologique profonde. Afin d'être envisageable, un tel conditionnement doit répondre à trois critères majeurs :

- La minimisation du volume de déchets,
- La faisabilité à l'échelle industrielle,
- La durabilité chimique.

Parmi les différents matériaux candidats, les verres de phosphate se distinguent particulièrement. Ils permettent en effet d'incorporer de grandes quantités d'iode (plus de 20 %_{mass.}), et sont synthétisables à basse température, ce qui permet de s'affranchir du problème de volatilisation de l'iode. De plus, le choix du verre comme matrice de conditionnement permet d'envisager un procédé du même type que celui actuellement mis en œuvre à l'usine de La Hague (procédé en deux étapes avec réaction entre un calcinat, ici l'iodure d'argent, et une fritte de verre) ou de type in-can (procédé en une seule étape où le conteneur fait également office de four de fusion). Cependant, l'adéquation du procédé avec les formulations verrières développées ci-après devra être vérifiée. Dans le cadre de cette étude, il a été considéré en première approximation que les développements correspondant à la transposition industrielle ne seraient pas de nature à modifier drastiquement la formulation du verre.

En définitive, c'est donc le dernier critère, à savoir la durabilité chimique des verres, qui fera l'objet d'une attention particulière. En effet, l'isotope 129 de l'iode, qui représente plus de 80 % de l'inventaire final en iode, a une demi-vie de 15,7 millions d'années et donc une radiotoxicité à

très long terme. De plus, il migre sous forme anionique et n'est donc pas retenu dans les argilites, ce qui en fait l'un des principaux contributeurs à l'impact radiologique avec le chlore 36 et le sélénium 79. Pour qu'un verre présente un intérêt vis-à-vis du milieu géologique, il faut que sa durée de vie soit supérieure au temps de migration du radionucléide dans ce milieu géologique (soit de l'ordre de 300 000 dans le cas considéré dans cette étude). Or, les propriétés courantes de durabilité des verres de phosphates ne sont pas compatibles avec une telle durée. Il est donc nécessaire d'améliorer la tenue de ces verres à l'altération en milieu aqueux pour qu'ils constituent une solution adaptée à cette problématique. Plusieurs stratégies sont envisageables pour cela, notamment l'ajout d'oxydes spécifiques à la formulation de ces verres. Ceux-ci peuvent jouer le rôle de formateurs de réseau (MoO_3) ou bien d'agents de réticulation (Al_2O_3 , Bi_2O_3 ou Nb_2O_5) et améliorer considérablement la durabilité chimique de ces verres. Une étude antérieure menée dans le cadre de la thèse de Thomas Lemesle a cependant montré des problèmes de limites d'incorporation de certains de ces agents de réticulation, tels que Al_2O_3 , dans les verres de phosphate en présence d'iode dans la composition, menant à des gains de durabilité chimique insuffisants [LEM13]. Cette faible limite d'incorporation ayant été attribuée à la faible polarisabilité de l'ion Al^{3+} , ce travail de thèse s'est concentré sur l'étude d'agents de réticulation présentant une meilleure polarisabilité (Bi_2O_3 , Nb_2O_5), dans le but de pouvoir en incorporer une quantité suffisante à l'obtention d'un gain significatif de durabilité chimique. Contrairement aux travaux classiquement reportés dans la littérature, nous ne nous sommes pas contentés d'évaluer la durabilité chimique de nos verres de phosphates par un test à court terme, mais nous l'avons caractérisée précisément en combinant une approche court et long terme conformément à l'état de l'art développé notamment au CEA.

Ce manuscrit de thèse se divise ainsi en trois parties.

Dans le premier chapitre, après avoir détaillé le contexte de ces travaux, et notamment le cas particulier de la gestion de l'iode radioactif, un état de l'art centré sur les solutions envisageables pour améliorer la durabilité chimique des verres de phosphates sera présenté.

Le chapitre II offre, quant à lui, une caractérisation poussée des verres étudiés. Dans une première partie, les limites d'incorporation des agents de réticulation sélectionnés sont ainsi déterminées *via* une étude microstructurale. L'effet de ces agents de réticulation sur la structure des verres est ensuite étudié par RMN du phosphore et par EXAFS. Enfin, dans une dernière partie, le lien entre la structure de ces verres et leurs propriétés thermiques est examiné.

Le chapitre III est consacré à l'étude de la résistance à l'altération des verres considérés. Dans un premier temps, l'altération à court et long terme sera étudiée en eau pure. Puis l'effet du milieu d'altération sur la résistance à l'altération à long terme sera abordé, par le biais de tests de lixiviation réalisés en eau du site de stockage envisagé.

Enfin, la conclusion de ce manuscrit permettra de résumer les principaux résultats obtenus, ainsi que de discuter de la pertinence des verres de phosphate pour le conditionnement de l'iode radioactif. De nouvelles perspectives pour la suite de cette étude seront également proposées.

CHAPITRE I : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

Dans ce chapitre, on présentera le contexte général dans lequel s'inscrivent les travaux de cette thèse. Ainsi, dans un premier temps, les déchets nucléaires et leurs modes de gestion seront décrits, en se concentrant particulièrement sur le cas de l'iode radioactif et de son conditionnement spécifique. Après établissement d'un cahier des charges concernant ce dernier, on s'intéressera aux verres de phosphate et à leur potentiel en tant que matrice de conditionnement. A l'issue de ce chapitre, la stratégie retenue pour l'étude à suivre sera présentée.

I. Les déchets nucléaires

1. Généralités sur les déchets radioactifs

a) Définition

Selon l'article L542-1-1 du Code de l'environnement, « les déchets radioactifs sont des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée ». Ce code définit également les déchets radioactifs ultimes comme étant « des déchets radioactifs qui ne peuvent plus être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de leur part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux. » [COD16].

Ces derniers peuvent être rencontrés dans 5 secteurs d'activités différents : l'industrie électronucléaire (centrales nucléaires, fabrication et retraitement du combustible...), le domaine de la recherche (centres de recherches divers, dont les centres du CEA), le secteur de la défense (force de dissuasion, DGA, ...), l'industrie non électronucléaire (fabrication de sources, extraction des terres rares, stérilisation...) et enfin le secteur médical (diagnostics et analyses, activités thérapeutiques, ...). Parmi ces 5 secteurs d'activités, ceux de l'électronucléaire et de la recherche sont ceux détenant les principaux stocks de déchets radioactifs (Figure 1.1).

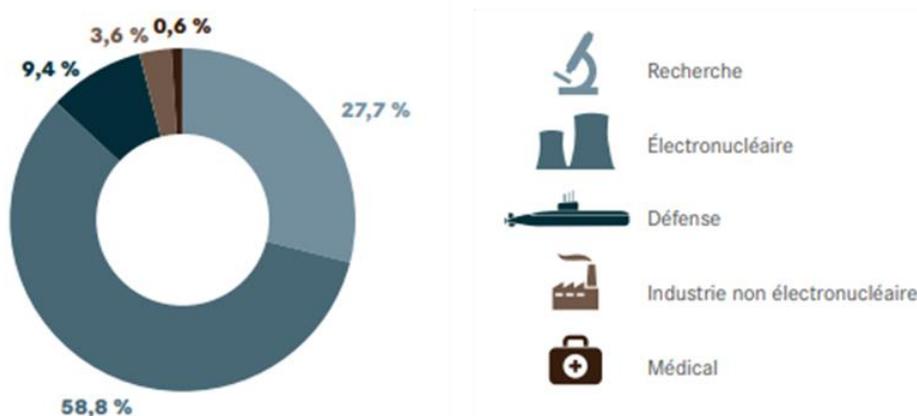


Figure 1.1. Répartition du volume de déchets par secteur économique à fin 2016 [AND18].

b) Classification

Après avoir engagé une réflexion visant à mettre au point un système de classification international des déchets radioactifs, l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) a choisi de classer ces derniers selon leur dangerosité, ceci en fonction de trois critères [IAE03]. Pour un radionucléide considéré isolément, ce sont :

- *L'activité* par unité de masse du radionucléide, qui correspond au nombre de désintégrations radioactives spontanées par seconde et par unité de masse. Celle-ci est exprimée en Becquerel par gramme (Bq.g^{-1}).
- *La période de décroissance radioactive* (aussi appelée demi-vie), définie comme le temps nécessaire pour diminuer d'un facteur deux l'activité d'un radionucléide par désintégration radioactive.
- *La catégorie d'émissions* dues aux désintégrations radioactives (émission α , émission β , émission γ , capture électronique ou émission thermique).

En France, sur la base de cette réflexion, il a été décidé de classer les déchets radioactifs en 5 catégories prenant en compte à la fois leur niveau d'activité global mais aussi leur période de décroissance radioactive, définie par celle du radionucléide à demi-vie la plus longue (Tableau 1.1) [AND12].

Notation	Catégorie	Demi-vie (ans)
HA	Haute activité	> 31
MA-VL	Moyenne activité à vie longue	> 31
FA-VL	Faible activité à vie longue	> 31
FMA-VC	Faible et moyenne activité à vie courte	< 31
TFA	Très faible activité	< 31

Tableau 1.1. Classification des déchets radioactifs en France [AND12].

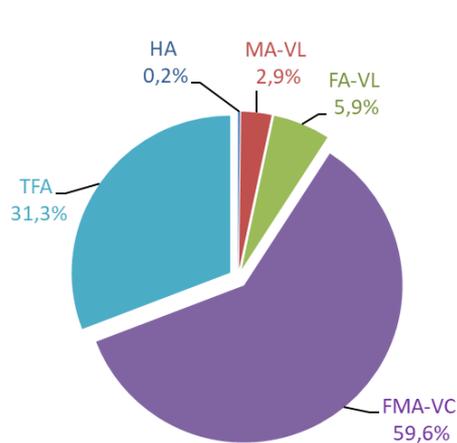
c) Nature des déchets radioactifs

Les déchets nucléaires peuvent être de natures et de provenances diverses [AND12] :

- Les déchets *HA* proviennent ainsi du traitement du combustible usé, et se composent de produits de fission et d'actinides mineurs. Ce sont ceux qui représentent la plus petite partie du volume de déchets nucléaires, mais qui correspondent aussi à la majorité de la radioactivité (Figure 1.2).
- Les déchets *MA-VL* sont issus des structures métalliques entourant le combustible usé, ainsi que des effluents liquides ou gazeux générés par le fonctionnement des installations.

- Les déchets *FA-VL* se composent principalement de déchets à base de radium et de graphite provenant des premières centrales nucléaires, ainsi que de certaines sources scellées et de certains déchets bitumés.
- Les déchets *FMA-VC* proviennent des opérations de maintenance et de fonctionnement des installations nucléaires, mais aussi des opérations d'assainissement et de démantèlement de ces dernières (ex : gants, outils...). Ils représentent la plus grande partie du volume de déchets radioactifs, mais seulement une faible proportion de la radioactivité.
- Les déchets *TFA* sont principalement des déchets solides, issus des opérations de démantèlement, d'assainissement et de réhabilitation d'anciens sites pollués par la radioactivité.

Répartition du volume de déchets radioactifs



Répartition du niveau de radioactivité

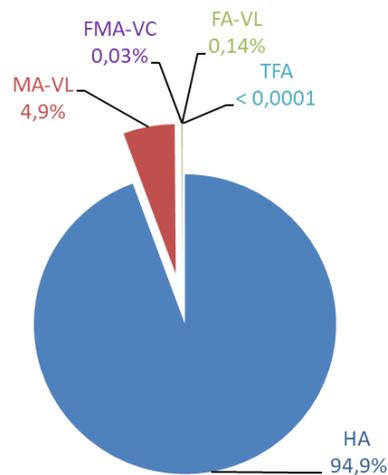


Figure 1.2. Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets radioactifs en France fin 2016 [AND18].

2. Gestion des déchets nucléaires

a) Gestion actuelle des déchets nucléaires

Le mode de gestion dépend de la nature et des propriétés physico-chimiques des déchets nucléaires. Les déchets sous forme solide, tels que les équipements ayant servi à manipuler ou ayant été en contact avec des matières radioactives, sont conditionnés par compactage ou par incinération avant d'être enrobés dans une matrice cimentaire ou dans des bitumes. Les déchets sous forme liquide, s'ils présentent une faible activité, sont également conditionnés dans le même type de matrice. Dans le cas contraire, ils sont vitrifiés dans des verres de type borosilicate [MEP02].

Cas particulier des déchets de haute activité

Le combustible usé fait actuellement en France l'objet d'un traitement particulier. Après utilisation, il est en effet constitué de 95 %_{mass.} d'uranium, de 1 %_{mass.} de plutonium et de 4 %_{mass.} d'actinides mineurs et de produits de fission [AND12]. Son traitement passe tout d'abord par une étape de refroidissement au cours de laquelle il est entreposé en piscine pour une durée de 4 à 5 ans. Il est ensuite traité par le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction). Les crayons de combustibles sont ainsi cisailés, puis dissous dans une solution d'acide nitrique à chaud. Les insolubles de dissolution sont récupérés par clarification de la solution. L'uranium +IV et le plutonium +III sont ensuite séparés des autres espèces en solution par extraction en phase organique, avant d'être réintroduits dans le cycle du combustible sous forme de MOx (Mixed Oxyde) [VAU08].

Les actinides mineurs et les produits de fission composant le reste de la solution acide sont considérés comme des déchets ultimes, donc non valorisables, et font l'objet d'un confinement par vitrification. Le procédé utilisé à l'usine de retraitement de La Hague, par Orano, est illustré Figure 1.3.

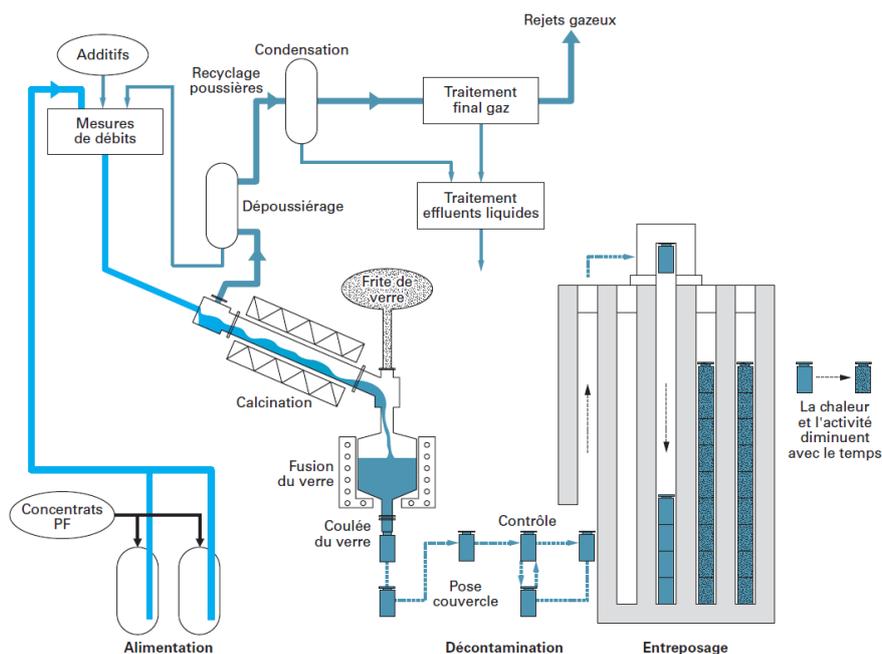


Figure 1.3. Procédé de vitrification utilisé en France [ADV08].

Ce procédé est divisé en deux étapes principales : une étape de calcination et une étape de vitrification. Dans un premier temps, les solutions liquides de produits de fission et actinides mineurs sont concentrées par évaporation de l'eau. Les concentrats subissent alors une calcination à des températures proches de 400 °C. Cette étape permet, par décomposition des nitrates, de transformer la plupart des éléments en oxydes. Le calcinat obtenu est ensuite mélangé à une fritte de verre dans un four métallique. La masse de verre est chauffée, soit par

l'intermédiaire de l'enveloppe métallique du four, soit directement par induction, jusqu'à une température de 1100 °C. Le verre obtenu est ensuite coulé dans des conteneurs en acier inoxydable pouvant accueillir deux coulées de 200 kg de verre. Un couvercle est ensuite soudé sur le conteneur et le colis passe par une étape de décontamination avant de pouvoir être entreposé [ADV08].

Le verre utilisé dans ce procédé est un verre aluminoborosilicaté, appelé verre R7T7, du nom des ateliers R7 et T7 de l'usine de La Hague. Il est composé de trois oxydes principaux : SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O , et permet d'incorporer jusqu'à 18,5 %_{mass.} de produits de fission et actinides mineurs. Le Tableau 1.2 donne le domaine de composition chimique de ce verre [BOE08].

Oxydes	Intervalle spécifié pour l'industriel (% massique)		Composition moyenne des verres industriels (% massique)
	min	max	
SiO_2	42,4	51,7	45,6
B_2O_3	12,4	16,5	14,1
Al_2O_3	3,6	6,6	4,7
Na_2O	8,1	11,0	9,9
CaO	3,5	4,8	4,0
Fe_2O_3	< 4,5		1,1
NiO	< 0,5		0,1
Cr_2O_3	< 0,6		0,1
P_2O_5	< 1,0		0,2
Li_2O	1,6	2,4	2,0
ZnO	2,2	2,8	2,5
Oxydes (PF + Zr + actinides) + Suspension de fines	7,5	18,5	17,0
Oxydes d'actinides			0,6
$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	> 60		64,4

Tableau 1.2. Domaine de composition chimique du verre R7T7 produit dans les ateliers industriels à La Hague [BOE08].

b) Evolutions envisagées pour la gestion des déchets issus du retraitement du combustible usé

i. Cadre législatif

En France, deux lois ont permis et permettent encore de définir un cadre législatif pour améliorer la gestion des déchets ultimes de haute et moyenne activité : la loi du 30 décembre 1991, aussi appelée loi Bataille [LOI91], et la loi de 2006 sur la gestion des déchets nucléaires [LOI6a-LOI6b]. La stratégie de gestion envisagée pour ces déchets repose sur la séparation poussée des actinides mineurs, suivie par leur transmutation dans un parc de réacteurs nucléaires à neutrons rapides (RNR) (réacteurs de 4^{ème} génération), ainsi que le conditionnement des autres radionucléides en vue d'un stockage en couche géologique profonde.

ii. La séparation poussée et la transmutation des actinides mineurs

Le but de la séparation poussée est de permettre de définir des stratégies de gestions spécifiques à chaque élément. Les actinides mineurs, présents dans le combustible utilisé, font actuellement parti des éléments vitrifiés. Or, compte tenu de leur période radioactive élevée, ces éléments sont à long terme les principaux contributeurs (après le plutonium) à la radiotoxicité des colis de verre (Figure 1.4). Une séparation poussée, suivie d'une transmutation, permettrait ainsi de limiter la radiotoxicité ainsi que la puissance thermique des colis de verres et potentiellement d'alléger les contraintes du stockage de ces derniers [ROS08].

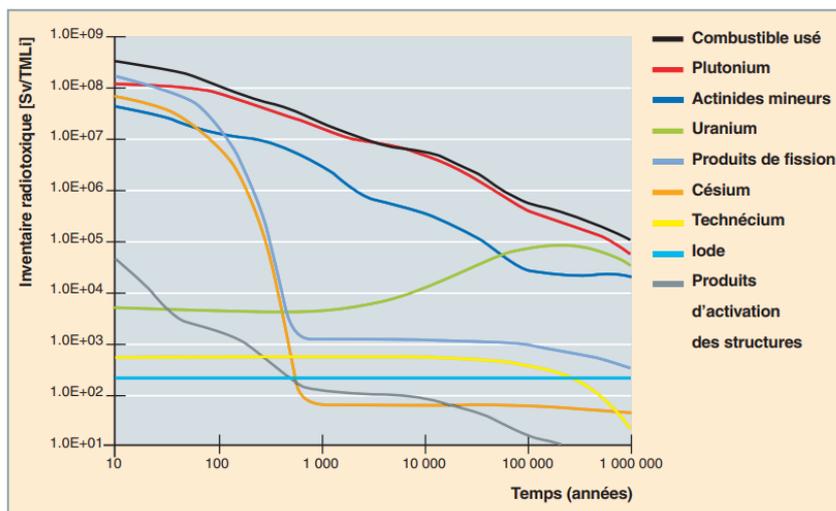


Figure 1.4. Evolution de l'inventaire radiotoxique, exprimé en sievert par tonne de métal lourd (uranium), initial d'un combustible utilisé UOX déchargé à 60 GWj/t [ROS08].

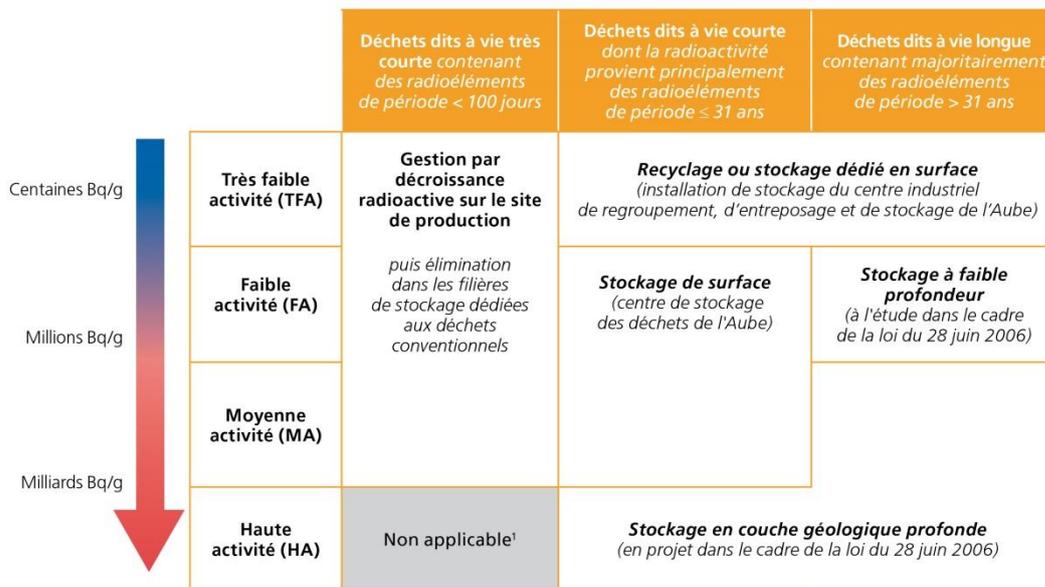
De nombreuses études ont ainsi été menées sur la séparation poussée des actinides mineurs tels que l'américium (Am) et le curium (Cm). Celles-ci ont permis de développer plusieurs procédés de traitement du combustible innovants, tels que les procédés DIAMEX et SANEX, permettant la récupération de ces deux radionucléides en aval du procédé PUREX, ou bien le procédé EXAm, permettant la récupération de l'américium seul, le curium restant dans ce cas avec les produits de fission [CLE13].

La transmutation fait suite à la séparation poussée des radionucléides. Ce procédé consiste à modifier le noyau des isotopes considérés (présentant une haute activité et/ou une vie longue) afin d'obtenir un noyau stable ou à vie courte. Cette modification peut s'effectuer par capture d'un photon, d'un proton, d'un électron ou bien d'un neutron. Dans le cadre de l'étude de la transmutation des actinides mineurs, c'est la capture neutronique qui est envisagée. Les neutrons peuvent en effet être produits en grande quantité dans des réacteurs de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée) ou RNR (Réacteur à Neutrons Rapides). Compte tenu des différences d'énergie des neutrons entre ces deux types de réacteurs (1 eV et 100 keV

respectivement), ce sont les réacteurs de type RNR qui sont privilégiés dans l'hypothèse d'une transmutation des actinides mineurs [IRS13].

iii. *Conditionnement et stockage*

Le conditionnement précède l'entreposage ou le stockage. Selon le type de déchets, ceux-ci peuvent être compactés, enrobés dans des ciments ou des bitumes, ou bien vitrifiés. Selon leur activité et leur période de décroissance radioactive, le mode de stockage peut ensuite varier. Actuellement, les déchets de faible et moyenne activité à vie courte sont ainsi l'objet d'un stockage en surface dans le centre de l'Aube exploité par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), tandis que ceux à vie longue sont destinés à être stockés à faible profondeur (faible activité) et en couche géologique profonde (moyenne et haute activité) (Figure 1.5) [ASN16]. Dans l'attente de la validation de ces deux dernières solutions de stockage, les colis de déchets (et notamment les colis de verre R7T7 évoqués précédemment) sont actuellement entreposés de façon temporaire sur le site de La Hague.



¹Les déchets de haute activité à vie très courte n'existent pas.

Figure 1.5. Mode de gestion des déchets radioactifs en fonction de leur activité et de leur période de décroissance radioactive [ASN16].

II. Le cas particulier de la gestion de l'iode

1. Généralités sur l'iode

a) Caractéristiques chimiques

L'iode, élément de numéro atomique 53, appartient à la famille des halogènes. Il peut se présenter sous divers degrés d'oxydation (-1, 0, 1, 5 ou 7). A température ambiante, l'iode pur se trouve sous la forme d'un solide cristallin émettant des vapeurs de diiode. On peut également trouver différents oxydes d'iode tels que IO, I₂O₄, I₂O₅ ou bien encore I₄O₉. Ces oxydes possèdent de faibles points de fusion (entre 75 °C pour I₄O₉ et 300 °C pour I₂O₅). De manière plus générale, les composés à base d'iode sont généralement volatils à haute température [LID04].

En milieu aqueux, on peut trouver l'iode sous différentes formes en fonction du pH et du potentiel de la solution (Figure 1.6). A pH 7, on peut ainsi le trouver sous forme I⁻ ou bien sous forme IO₃⁻. On notera en particulier qu'à pH acide, on peut le trouver sous forme I₂, ce qui peut entraîner une volatilisation de l'iode présent en solution, en raison à la fois d'une faible solubilité intrinsèque dans l'eau (330 mg.L⁻¹ à 25 °C) et de l'équilibre existant avec la forme I_{2(g)}.

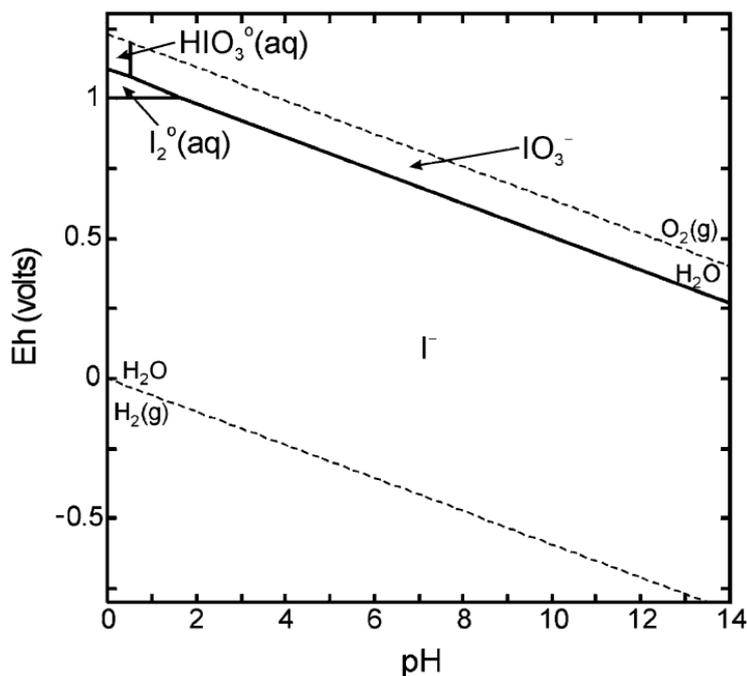


Figure 1.6. Diagramme potentiel-pH de l'iode en milieu aqueux à 25 °C, calculé pour une concentration en iode de 10⁻⁸ mol.L⁻¹ [UM04].

b) Flux générés

L'iode radioactif provenant de l'industrie nucléaire est généré par la fission de l'uranium 235 et du plutonium 239. Plusieurs isotopes sont ainsi présents dans le combustible usé (Tableau 1.3).

Isotope de l'iode	Emission	Période radioactive	Activité (Bq.g ⁻¹)
127	Stable	-	-
129	β^- , γ	15,7.10 ⁶ ans	6,74.10 ⁶
131	β^- , γ	8,0 jours	4,59.10 ¹⁵
133	β^- , γ	20,8 heures	6,2.10 ¹⁶
135	β^- , γ	6,6 heures	1,3.10 ¹⁷

Tableau 1.3. Caractéristiques des principaux isotopes de l'iode dans le combustible usé [BRO86].

En France, le flux d'iode généré par l'industrie nucléaire électrogène est d'environ 230 à 250 kg par an, pour environ 800 tonnes de combustible retraité sur la même durée. Après l'entreposage du combustible usé pour refroidissement (4 à 5 ans), l'iode est présent sous deux formes isotopiques : l'iode 127, qui est stable et représente 18 % de l'inventaire isotopique, et l'iode 129 qui représente 82 % de l'inventaire. Compte tenu de sa période radioactive et de son activité, ce dernier est considéré comme un déchet de moyenne activité à vie longue (MA-VL).

2. Gestion de l'iode radioactif**a) Gestion actuelle dans le cas français**

L'environnement de l'iode dans le combustible usé n'est pas connu de manière précise, il est cependant souvent admis qu'il se combine à des éléments électropositifs tels que le césium (CsI). Le mode de gestion utilisé actuellement est illustré Figure 1.7.

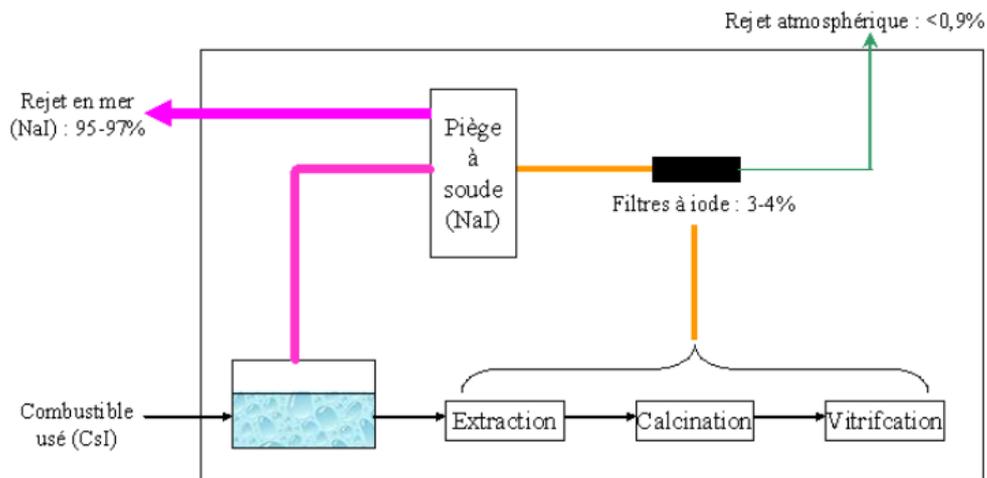
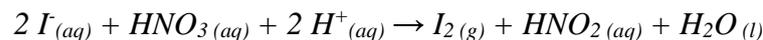


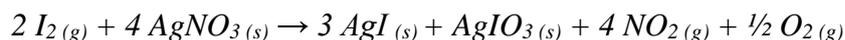
Figure 1.7. Illustration schématique de la gestion actuelle de l'iode dans l'usine de retraitement [AUD06].

L'iode est séparé des autres radionucléides lors de l'étape de dissolution du combustible usé. Lors de cette étape ayant lieu à chaud dans une solution d'acide nitrique, l'iode qui était présent au degré d'oxydation $-I$ passe au degré 0 sous forme d'iode moléculaire I_2 selon la réaction suivante :



Le diiode ainsi obtenu, représentant environ 96 %_{mass.} de l'inventaire en iode, est entraîné par la vapeur d'eau vers des colonnes de lavage à la soude pour y être piégé sous forme d'iodure de sodium (NaI) et d'une quantité minoritaire d'iodate de sodium ($NaIO_3$) [AUD06]. L'iode piégé de cette façon est ensuite géré par dilution isotopique, ce qui se traduit par un rejet aqueux en milieu marin. Ce dernier est soumis à une autorisation légale, fixée par arrêté du Journal Officiel du 11 janvier 2016 [JO16], et limitée à 2,6 TBq.an⁻¹.

L'iode résiduel (3 à 4 %_{mass.} de l'inventaire), non volatilisé lors de l'étape de dissolution et non piégé dans les colonnes de lavage à la soude, est piégé quant à lui sur support solide. Les supports utilisés à l'heure actuelle sont des supports poreux, à base d'alumine ou de silice, imprégnés par du nitrate d'argent. L'iode va en effet réagir quantitativement avec le nitrate d'argent selon la réaction suivante :



En pratique, un filtre chargé à 10 %_{mass.} de nitrate d'argent peut capter jusqu'à 100 mg d'iode par gramme de filtre. L'iodure d'argent peut ensuite être récupéré par chauffage sous vide (pendant le processus, l'iodate est également converti en iodure) [VAU11]. Ce n'est cependant pas actuellement le cas en France, où les filtres saturés en iode sont stockés à La Hague en attente de traitements plus poussés.

Enfin, la fraction résiduelle, représentant moins de 1 %_{mass.} de l'inventaire en iode, est rejetée sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Ce rejet est également soumis à une autorisation légale, et limité à 0,018 TBq.an⁻¹ [JO16]. De plus, une très faible proportion d'iode est supposée être immobilisée dans les verres de haute activité obtenus par vitrification suite au procédé PUREX. Bien que la quantité exacte d'iode présente dans ces verres soit encore inconnue, l'hypothèse conservatrice de 1 %_{mass.} de l'inventaire en iode est retenue par l'ANDRAⁱ lors des modélisations de la dose maximale à l'exutoire du site de stockage envisagé [AND05].

b) Gestion alternative

i. La nécessité d'une gestion alternative

Comme détaillé dans le paragraphe précédent, en France, l'iode est principalement géré par dilution isotopique. Ce mode particulier de gestion est possible d'une part du fait de la législation française, et d'autre part grâce à la situation géographique de l'usine de La Hague, située en bord de mer (milieu riche en iode 127) en un lieu de forts courants marins favorisant la dilution. Cependant, le contexte réglementaire peut varier selon les pays concernés, comme c'est le cas pour le Japon qui a fait le choix d'écarter la possibilité d'un rejet. On notera également que le développement d'usines de retraitement du combustible usé dites « inland », et donc situées à l'intérieur des terres, est incompatible avec une gestion de l'iode par dilution isotopique.

Il est donc nécessaire d'étudier des solutions de gestion alternative. Celles-ci pourraient alors se baser sur les mêmes stratégies que celles ayant été envisagées lors de l'élaboration de la loi Bataille de 1991 [LOI91], à savoir la transmutation ou le conditionnement. Concernant la transmutation de l'iode, bien qu'une étude ait montré que la transmutation de l'iode 129 en iode 131 par laser est possible à l'échelle du laboratoire [MAG03], la transmutation à l'échelle industrielle est encore considérée comme impossible à ce jour [CEA06]. Le conditionnement en vue d'un stockage en couche géologique profonde reste donc la seule possibilité envisageable.

ii. Le piégeage de l'iode sur support solide

Dans le cas où la gestion de l'iode par dilution isotopique serait totalement abandonnée, il faudrait alors capter la totalité de l'inventaire en iode dans les émissions gazeuses de l'usine de

ⁱ On notera que cette valeur repose sur un bilan usine réalisé par Orano, et qui conduit à une valeur majorante de l'iode restant dans les verres inférieure à 1 %_{mass.}.

retraitement. Ce piégeage se fera toujours sur support solide, tels que les supports poreux à base d'alumine imprégnés de nitrate d'argent mentionnés dans le paragraphe précédent. Ces supports ne sont cependant pas les seuls à pouvoir être utilisés. En effet, il existe une grande diversité de matériaux étudiés pour le piégeage de l'iode.

Parmi eux on peut citer les charbons actifs, le plus souvent imprégnés, qui présentent d'excellentes capacités de piégeage [ZHO14], mais qui présentent des risques d'explosivité [HAE07].

Les zéolithes sont également beaucoup étudiées en tant que filtres à iode. Ce sont des matériaux poreux à géométrie contrôlée, et dont l'efficacité du piégeage de l'iode dépend de leur stabilité en conditions acides (l'iode à capturer pouvant se trouver au sein de flux acides), celle-ci étant plus élevée lorsque le rapport Si/Al augmente. La mordenite ($\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}$), imprégnée d'argent, présente un rapport Si/Al élevé de 2,4, et est donc particulièrement utilisée pour la capture de l'iode [NEN14].

On peut aussi trouver des matériaux de type MOF (Metal Organic Framework), comme par exemple le matériau ZIF-8 (zeolitic imidazole framework-8) qui présente des capacités d'adsorption supérieures à la mordenite [SAV11].

Enfin, des matériaux un peu plus originaux ont également été développés ces dernières années, comme des polymères microporeux [SIG14] ou bien des aérogels poreux à base de cellulose imprégnée d'argent [LU16] ou à base de chalcogénures [SUB15].

De manière générale, le mode de conditionnement choisi suite au piégeage de l'iode devra tenir compte des spécificités propres au matériau de piégeage utilisé (récupération de l'iode ou conditionnement direct du filtre, résistance en température, ...). Dans le cadre de cette étude, on considèrera que l'iode est obtenu à partir des filtres sous forme d'iodure d'argent (AgI), tel qu'il est actuellement possible de le faire pour les supports à base d'alumine imprégnés de nitrate d'argent.

3. Le conditionnement de l'iode

a) Le stockage de AgI en l'état

Avant de s'intéresser à son incorporation dans une matrice de conditionnement, il faut se poser la question du stockage en l'état de l'iodure d'argent (forme chimique majoritaire sous laquelle l'iode sera retrouvé lors de son piégeage par voie sèche), sans conditionnement supplémentaire. Pour répondre à cette question, il est important de prendre en compte les conditions de pH et d'oxydo-réduction de l'environnement de stockage. Atkins *et al.* [ATK90] ont ainsi calculé le diagramme de Pourbaix du système AgI en milieu basique à 25 °C (Figure 1.8).

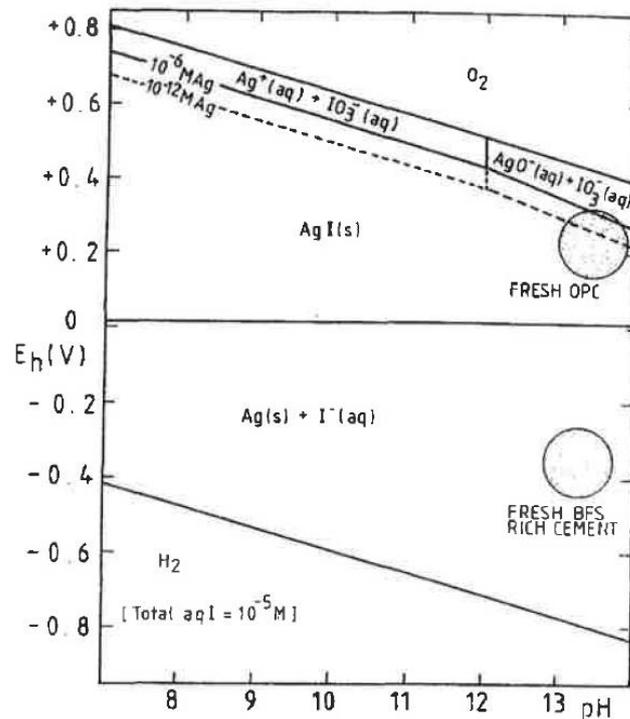


Figure 1.8. Diagramme de Pourbaix du système AgI à 25 °C et 1 atm [ATK90].

En considérant un environnement de stockage de type cimentaire, ils estiment que le pH du milieu reste au-dessus de 10 pendant environ 10^6 années. Compte tenu des conditions initiales des eaux souterraines envisagées (le plus souvent réductrices), mais aussi de la corrosion des conteneurs en acier faisant évoluer le potentiel vers des valeurs encore plus réductrices, des études [WAG82- BAR85] ont pu démontrer le caractère fortement réducteur des eaux en site de stockage fermé. Atkins *et al.* [ATK90] en déduisent ainsi que les réactions d'oxydo-réduction et de complexation mèneront à la solubilisation de AgI et donc au relargage de I⁻ dans le milieu, rendant AgI inefficace pour ce qui est de retarder le relâchement de l'iode ; l'ion iodure (I⁻) n'étant pas retenu dans les couches géologiques envisagées sur le site de stockage [AND05], AgI ne peut être stocké en l'état dans ces conditions.

En ce qui concerne le contexte français, l'eau souterraine envisagée, couramment appelée « eau du COx » (même si on devrait plutôt parler ici d'eau porale des argilites du Callovo-Oxfordien, à savoir la couche géologique au sein de laquelle serait implanté Cigéo, le site de stockage envisagé), présente un potentiel (E_h) évalué à environ -0,17 V à 25 °C [PRI]. On peut là aussi penser que la corrosion des conteneurs en aciers aura tendance à abaisser encore ce potentiel et donc à conduire vers des conditions plus réductrices. Le potentiel standard du couple $AgI_{(s)} + e^- \leftrightarrow Ag_{(s)} + I_{(aq)}^-$ étant de -0,15 V à 25 °C et indépendant du pH, on se trouve là aussi dans des conditions défavorables.

Sur cette base, il apparaît donc clairement que l'on ne peut se contenter d'un stockage direct de AgI en l'état. Un conditionnement dans une matrice permettant de limiter le

relâchement de l'iode dans le milieu doit permettre de limiter sa dissémination dans l'environnement.

b) Choix de la matrice de conditionnement

Toute matrice de conditionnement doit répondre à un certain nombre de contraintes, dépendant à la fois du type de déchets considéré, des conditions environnementales dans lesquelles va évoluer cette matrice (chimie, température, irradiation) mais également des fonctions allouées à celle-ci (notamment en termes de performances de confinement). Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse au conditionnement de l'iode à partir d'une forme initiale correspondant à l'iodure d'argent (AgI), tel qu'il est possible de l'obtenir après piégeage sur un support solide imprégné de nitrate d'argent (cf. § II.2.a). La matrice choisie devra donc également tenir compte de cet aspect. Les différentes contraintes résultantes sont discutées ci-après.

i. Contraintes liées à l'élaboration

Température d'élaboration

Les composés à base d'iode sont généralement volatils à haute température. La matrice de conditionnement choisie doit donc être synthétisable à basse température. Une analyse thermogravimétrique (ATG) de AgI (Figure 1.9) permet de fixer cette température.

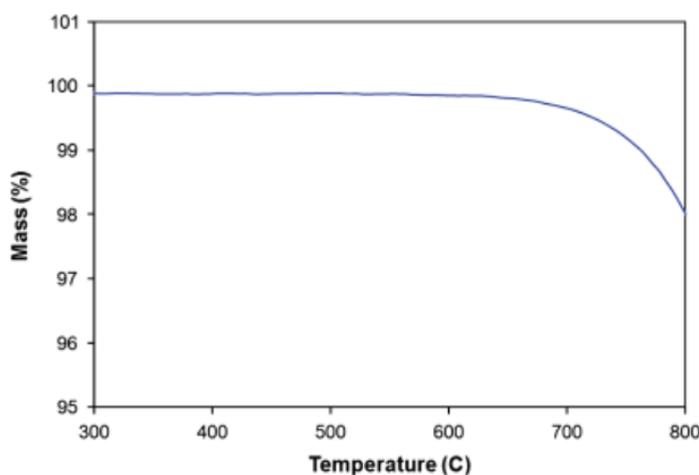


Figure 1.9. ATG de l'iodure d'argent (AgI) réalisée avec une vitesse de 10 °C/min sous air [GAR11].

On observe ainsi une perte de masse significative à partir d'environ 700 °C. La matrice devra donc présenter une température d'élaboration adaptée.

Taux d'incorporation en iode

Dans l'optique de minimiser le volume de déchets, il est important que la matrice de conditionnement choisie présente un taux d'incorporation en iode suffisant. Le taux minimum est fixé arbitrairement à 5 %_{mass.} en iode. Le volume de déchets dépend cependant également de la densité du matériau sélectionné, celle-ci pouvant grandement varier d'une matrice à l'autre. On peut ainsi également exprimer ce taux en g.cm⁻³ (taux volumique). Compte tenu du faible flux d'iode généré par le retraitement du combustible usé, l'impact du taux d'incorporation dans la matrice de conditionnement sur le nombre de colis à produire restera marginal, le nombre total de colis restant de fait limité.

Faisabilité à l'échelle industrielle

Dans la mesure où l'on s'intéresse à un mode de gestion alternatif pouvant être mis en œuvre au sein d'une usine de retraitement de déchets, il est nécessaire que le procédé d'élaboration de la matrice de conditionnement soit fonctionnel à une échelle industrielle. Il faudra donc exclure des matrices potentielles celles qui présentent des modes de synthèse particulièrement complexes.

ii. Contraintes liées au stockage

Compte tenu de la très longue demi-vie de l'iode 129 (15,7 millions d'années), on s'intéresse à un conditionnement en vue d'un stockage en couche géologique profonde, dans des conditions proches de celles du site de Cigéo (site retenu pour le stockage à long terme des colis de verre R7T7). Ce type de stockage conduit à des contraintes particulières supplémentaires.

Stabilité thermique

Avec une puissance thermique de $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$, l'iode 129 n'est pas considéré comme émetteur thermique [LEM13] (pour comparaison, le césium 137, considéré comme thermogène, présente une puissance thermique de $0,3 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$ [CAM03]). La stabilité thermique de la matrice de conditionnement n'est donc a priori pas un critère majeur dans le choix de cette dernièreⁱⁱ. Les colis d'iode pourraient cependant être stockés à proximité de colis contenant des radionucléides thermogènes, il est donc souhaitable que la matrice choisie présente une certaine résistance aux changements chimiques et structuraux induits par la chaleur. La gamme de températures visée dépend alors des hypothèses de stockage retenues. Dans le cas où les colis d'iode seraient stockés dans les alvéoles destinées aux déchets vitrifiés MA-VL, non thermogènes pour

ⁱⁱ On fait ici l'hypothèse d'une matrice dédiée spécifiquement au conditionnement de l'iode, et qui ne contiendrait donc pas d'autres radionucléides.

l'essentiel, la température sera fixée par l'eau arrivant aux colis. L'ANDRA considère alors que la température maximale de l'eau serait de 50 °C. En revanche, s'ils sont situés à proximité des colis de verres HA-VL, la température maximale serait de 90 °C au niveau des parois, hors présence d'eau. On retient généralement l'hypothèse la plus conservatrice, c'est-à-dire que la matrice doit être stable jusqu'à 90 °C.

Durabilité chimique

L'un des objectifs principaux d'un stockage en couche géologique profonde étant d'assurer le confinement des éléments radioactifs afin d'éviter la contamination de l'homme et de l'environnement, il est particulièrement important de comprendre par quel biais a lieu cette contamination. Sur un site de stockage souterrain, le vecteur principal de dissémination des radionucléides est l'eau. Bien que le confinement soit essentiellement apporté par le milieu géologique, il est nécessaire de s'intéresser à l'altération des matrices de conditionnement considérées en milieu aqueux.

Le comportement dans ces conditions du verre borosilicaté R7T7, actuellement produit à l'usine de La Hague, est déjà bien connu. Son mécanisme d'altération peut se décomposer en trois étapes (Figure 1.10) :

- Une phase d'hydratation de la surface, suivie d'une hydrolyse congruente à laquelle est associée une vitesse initiale d'altération V_0 , généralement relativement courte ;
- La formation d'une couche « passivante », conduisant à un régime « stationnaire » caractérisé par une vitesse d'altération résiduelle V_R ;
- Une reprise éventuelle d'altération due à la précipitation de phases secondaires.

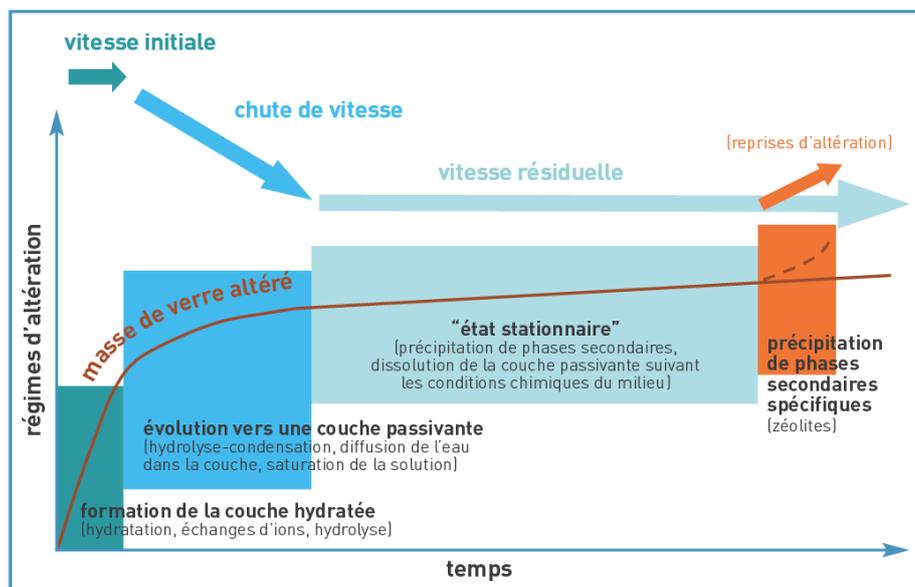


Figure 1.10. Liens entre la cinétique d'altération des verres nucléaires et les mécanismes réactionnels [CLE10].

On notera que les vitesses V_0 et V_R ne sont pas liées. Une étude menée pour deux séries de verres nucléaires a en effet montré qu'il n'y avait aucune corrélation entre ces deux vitesses (Figure 1.11) [PRI]. Ainsi un verre présentant une vitesse V_0 élevée pourra tout de même présenter une vitesse V_R faible, et *vice versa*.

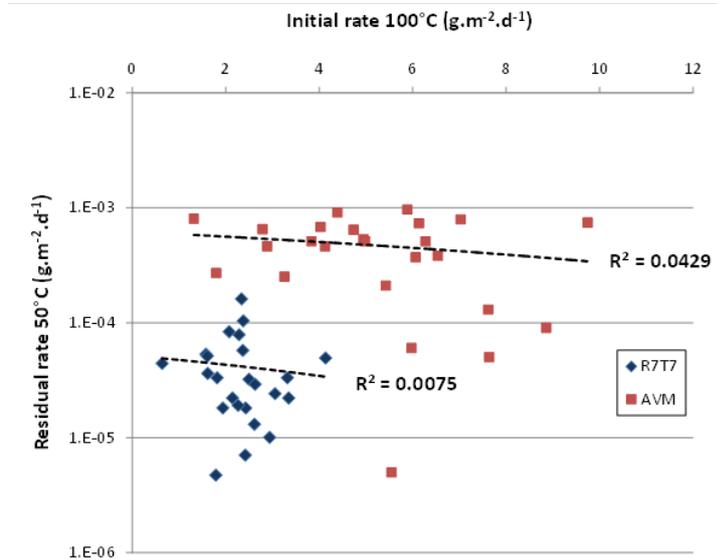


Figure 1.11. Lien entre la vitesse d'altération initiale (V_0) et la vitesse d'altération résiduelle (V_R) pour deux séries de verres nucléaires [PRI].

A partir des projections réalisées par l'ANDRA sur la base de 1 %_{mass.} de l'inventaire en iode (Figure 1.12), et en considérant à la place une gestion de la totalité de l'inventaire en iode par un conditionnement dans un matériau présentant un comportement similaire à celui du verre R7T7, nos calculs montrent que la dose maximale à l'exutoire, dont l'iode serait le principal contributeur, pourrait approcher d'un facteur 10 environ la limite autorisée de $2,5 \cdot 10^{-4}$ Sv/an.

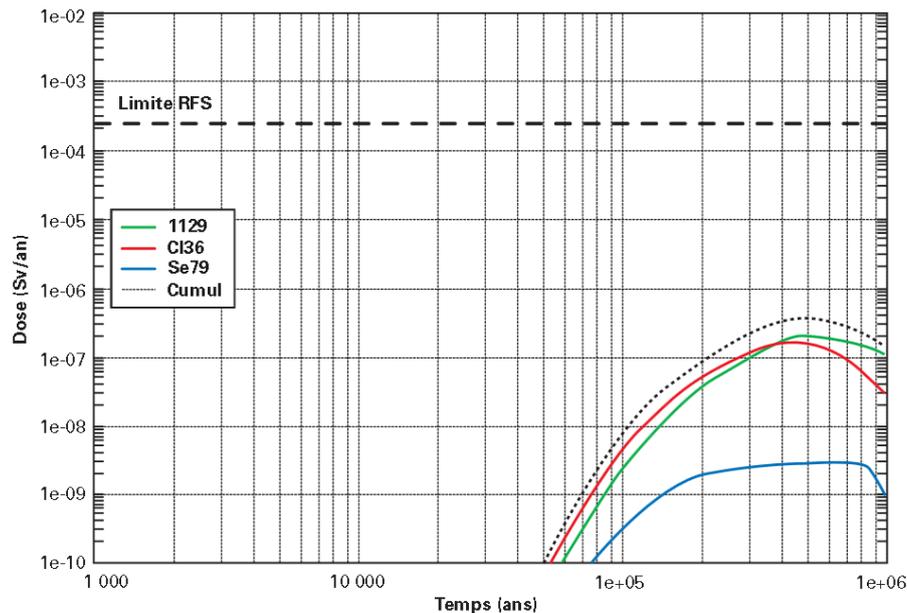


Figure 1.12. Evolution de la dose à l'exutoire de CIGEO (vallée de la Saulx) au cours du temps due au stockage de colis de verre R7T7 en considérant que 1 %_{mass.} de l'inventaire en iode produit lors du retraitement du combustible usé est présent dans la structure vitreuse [AND05].

Il est donc capital de choisir une matrice de conditionnement présentant des propriétés de durabilité chimique élevées. On considère ainsi que les performances de confinement de la nouvelle matrice de conditionnement spécifique de l'iode devront être au moins aussi bonnes que celles du verre R7T7. Bien que ces performances ne dépendent pas uniquement des vitesses d'altération, mais également de paramètres tels que la durée du régime initial d'altération et le milieu considéréⁱⁱⁱ, on prendra dans un premier temps comme valeurs de références les vitesses V_0 et V_R obtenues pour le verre R7T7 à 50 °C et en eau pure., soit :

- V_0 de l'ordre de $3.10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ [COU14];
- V_R de l'ordre de $6.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ [RIB04, FLE13].

iii. Conclusions sur le choix de la matrice de conditionnement

Afin d'anticiper les exigences de l'ANDRA, la matrice de conditionnement choisie devra ainsi répondre à un certain nombre de critères. En ce qui concerne les contraintes liées à son élaboration, elle devra pouvoir être synthétisable à une température inférieure à 700 °C afin d'éviter des pertes d'iode par volatilisation et incorporer plus de 5 %_{mass.} en iode, tout en s'assurant que le procédé associé puisse être développé à une échelle industrielle. En termes de contraintes liées au devenir des colis de déchets, ceux-ci étant destinés à être stockés en couche

ⁱⁱⁱ On notera en particulier que les valeurs présentées ici pour le verre R7T7 supposent un stockage en alvéoles HA. Or, dans le cas d'un stockage en alvéoles MA-VL, on serait en présence d'un milieu cimentaire, ce qui induirait, par des effets de pH, une augmentation des vitesses d'altération.

géologique profonde, la matrice sélectionnée devra présenter des propriétés de durabilité chimique au moins aussi bonnes que celles du verre R7T7, mais aussi être stable thermiquement jusqu'à 90 °C.

c) Les matrices de conditionnement envisageables (hors matrices composites)

i. Les matrices cimentaires

Les matrices cimentaires présentent l'intérêt d'être synthétisables à température ambiante, permettant ainsi de s'affranchir du problème de la volatilité de l'iode. Parmi les plus connues, on peut citer les ciments Portland, déjà utilisés pour le conditionnement par enrobage de déchets radioactifs. Des études ont déjà permis de démontrer qu'il était possible d'incorporer de l'iode, notamment sous forme AgI, jusqu'à 20 %_{mass.} dans ces ciments [CLA76a-CLA76b]. Leur durabilité chimique est cependant considérée comme insuffisante compte tenu de la période de décroissance radioactive de l'iode [SCH84].

Les ciments sulfo-alumineux ont également été considérés pour le conditionnement de l'iode. Ceux-ci permettent en effet la formation de phases hydratées de type alumino sulfate de calcium hydratées, plus communément appelées phases AFm ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, aussi notée AFm-SO₄), se présentant sous la forme d'un empilement de feuillets chargés positivement et compensés par l'insertion d'anions dans l'espace entre les feuillets. L'incorporation de l'iode se fait alors par échange ionique entre les ions OH⁻ et les ions I⁻, pour aboutir à la formation d'une phase $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaI}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (aussi notée AFm-I₂) (Figure 1.13) [RAP99].

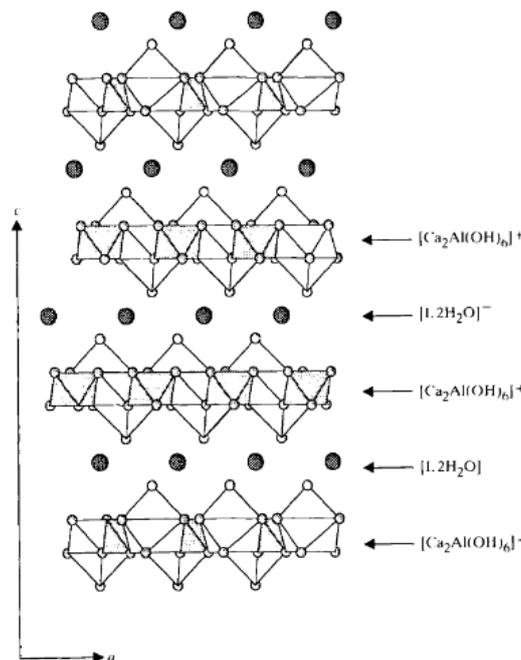


Figure 1.13. Structure d'une phase AFm-I₂ [RAP99].

Cette nouvelle phase AFm-I₂ permet d'incorporer jusqu'à 29 %_{mass.} d'iode. Il faut cependant noter que l'iode n'étant lié à la phase solide que par des liaisons hydrogènes, des échanges ioniques sont susceptibles de se produire entre l'iode incorporé dans le solide et des ions de type CO₃²⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻ [AIM12-TOY02]. Ces ions, présents dans les eaux souterraines du futur site CIGEO, entraîneraient donc une remobilisation de l'iode et par conséquent sa dissémination dans le milieu environnant. Ces ciments ne peuvent donc pas à eux seuls être retenus en tant que matrice de conditionnement.

ii. *Les matrices céramiques*

Deux familles de matrices céramiques sont principalement étudiées dans le contexte du confinement de l'iode :

- Les apatites, de formule Me₁₀(XO₄)₆Z₂ (où Me = Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, ... ; X = P⁵⁺, V⁵⁺, ... et Z = F⁻, HO⁻, I⁻, ...). Parmi ces apatites, on trouve plus particulièrement l'iodoapatite vanadoplombeuse, de formule Pb₁₀(VO₄)_{6-x}(PO₄)_xI₂ (avec x = 0 ou 1,2), qui permet d'incorporer jusqu'à 8 %_{mass.} en iode [AUD95]. Elle présente également une vitesse d'altération initiale (V₀) de l'ordre de 10⁻² g.m⁻².j⁻¹, à 90 °C en eau pure [GUY02] et de l'ordre de 10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹, en régime résiduel dans les mêmes conditions [CAM15], ce qui en fait un matériau particulièrement intéressant. Les apatites phosphocalciques ont également fait l'objet d'études pour le conditionnement de l'iode [COU14]. Celles-ci présentent des propriétés de durabilité chimique du même ordre que le verre R7T7, avec un V₀ de 10⁻² g.m⁻².j⁻¹, à 50 °C en eau pure, et un V_R de l'ordre de 10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹, dans les mêmes conditions. De plus, la formation d'une couche passivante en eau du COx permet d'atteindre une vitesse résiduelle encore plus basse, de l'ordre de 10⁻⁵ g.m⁻².j⁻¹, à 50 °C dans ces conditions [COU17]. C'est donc un matériau particulièrement résistant à l'altération.
- Les sodalites, de formule Na₆Me₂(AlSiO₄)₆X₂, (où Me = Na ou Ag, et X = I). Celles-ci présentent des taux d'incorporation en iode de l'ordre de 20 %_{mass.} [BAB80]. Elles présentent cependant, en eau pure, des vitesses d'altération plus élevées que les apatites (V₀ = 7 g.m⁻².j⁻¹ à 100 °C en eau pure [STR79-BUH96]).

Malgré leur intérêt en termes de taux d'incorporation en iode et de résistance à l'altération en milieu aqueux (en particulier pour les apatites), ces matrices céramiques nécessitent des procédés d'élaboration complexes, tels que le frittage réactif sous charge, ou le frittage flash. La faisabilité à l'échelle industrielle de ces matériaux est donc la principale limite pour le développement de ce type de conditionnement.

iii. *Les matrices vitreuses*

La matrice vitreuse utilisée pour le conditionnement des déchets de haute activité est le verre aluminoborosilicaté, plus communément appelé verre R7T7. Celui-ci nécessite cependant une synthèse à haute température (1100 °C, cf § I.2.a.). Compte tenu de la volatilisation de l'iode dans cette gamme de température, il ne permet donc pas une intégration efficace de l'iode au cours de l'élaboration. Il est donc nécessaire de se tourner vers des matrices vitreuses à bas point de fusion.

Les verres de chalcogénures sont connus pour leurs températures d'élaboration très basses. Trois familles en particulier ont fait l'objet d'études pour leur capacité d'incorporation de l'iode : Te-X-I (où X = Se [LUC90] ou As [LI91], Ge-X-AgI (où X = S [MON07] ou Se [BOE00], et Ge-As-Se-I [KLA93]. Ces verres peuvent incorporer de 3 à 20 %_{mass.} en iode et présentent des températures de transition vitreuse pouvant être aussi basse que 54 °C pour le verre Te₃-Se₄-I₃ [ZHA88]. Cependant, la présence d'éléments toxiques (tel que l'arsenic) et leur élaboration exigeant des conditions très strictes (élaboration en ampoule scellée, notamment pour éviter la volatilisation des éléments de type chalcogénure), limitent fortement l'intérêt de ces verres dans le cadre du conditionnement de l'iode radioactif.

Trois familles de verres d'oxydes présentent également des températures de synthèse acceptables : les silicates de plomb, les borates et les phosphates. Les verres de silicates de plomb appartiennent au quaternaire SiO₂-PbO-Na₂O-NaI. En dépit de taux d'incorporation en iode élevés, ces verres se caractérisent par une faible durabilité chimique [LEM13]. Les verres de borate, de type AgI-Ag₂O-B₂O₃, peuvent incorporer presque 20 % massique d'iode. Ils présentent cependant eux aussi une durabilité chimique insuffisante [DAL88-DAL03].

Les verres de phosphate, et notamment les verres de phosphates d'argent, ont eux aussi fait l'objet de nombreuses études dans le cadre du conditionnement de l'iode radioactif. Ceux-ci présentent en effet des températures de transition vitreuse relativement basses, et peuvent être élaborés directement à partir d'iodure d'argent (AgI). Les premiers travaux sur le sujet, menés par des équipes japonaises [MIN77-FUJ99], ont permis de montrer qu'il est possible d'incorporer de très grandes quantités d'iodure d'argent (jusqu'à 65 %_{mol.}) dans ces verres. Des études plus récentes [LEM13-LEE17-YAN17] se sont ensuite intéressées à l'amélioration de leurs propriétés de durabilité chimique afin de répondre aux contraintes d'un stockage en couches géologiques profondes. Le cas de ces matrices sera abordé plus en détail dans la suite du manuscrit (cf. § III.1.c.)

iv. Conclusion

Trois types de matrices peuvent être considérées pour le conditionnement spécifique de l'iode radioactif : les matrices cimentaires, les matrices céramiques et les matrices vitreuses. Ces trois types de matrices présentent un taux d'incorporation en iode supérieur à 5 %_{mass.}. Cependant, le stockage en couches géologiques profondes pose des contraintes en termes de durabilité chimique. Dans ce contexte, les matrices cimentaires ne répondent pas de manière satisfaisante à la problématique. Les matrices céramiques présentent, elles, une excellente résistance à l'altération en milieu aqueux. Elles nécessitent cependant des procédés de mise en forme complexes, rendant leur développement, à l'échelle industrielle, compliqué. A l'inverse, les verres de phosphates d'argent peuvent être élaborés de manière simple, par un procédé de vitrification pouvant être adapté à une échelle technologique. Ce travail de thèse porte particulièrement sur l'étude de tels verres et l'évolution de leur formulation pour comprendre les liens existant entre leur structure, liée à leur composition chimique, et certaines propriétés d'intérêt dont la durabilité chimique.

III. Les verres de phosphates pour le conditionnement de l'iode

1. Généralités

a) Les différents types d'oxydes dans un verre

Selon ses propriétés, on peut attribuer à chaque oxyde un rôle particulier dans un verre. Les différents oxydes peuvent ainsi être répartis en trois classes principales [PHA01] :

- Les oxydes *formateurs de réseau* : ce sont des oxydes qui permettent la formation d'un verre par refroidissement. Parmi les plus connus, on peut citer SiO_4 , B_2O_3 , P_2O_5 ou bien encore MoO_3 . Ces oxydes forment le squelette du réseau vitreux via un enchaînement d'unités structurales. L'arrangement spatial de ces unités entre elles est cependant désordonné, ce qui donne lieu à l'état vitreux.
- Les oxydes *modificateurs de réseau* : ce sont principalement des oxydes de type alcalins (M_2O) ou bien alcalino-terreux (MO), qui peuvent former des liaisons ioniques. Leur introduction dans la composition du verre a pour effet de dépolymériser le réseau en rompant des liaisons Si-O-Si pour former des liaisons ioniques Si-O Na^+ , dans le cas de l'introduction du sodium dans un réseau silice par exemple.
- Les oxydes *intermédiaires* : selon la composition du verre, ces oxydes peuvent se comporter soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs de réseau. Parmi eux, on peut citer PbO , Fe_2O_3 , ou bien encore Al_2O_3 . Lorsqu'ils sont introduits dans le réseau en faible quantité, ils permettent également de créer de nouvelles liaisons entre les chaînes du réseau vitreux, ils sont alors appelés *agents de réticulation*.

b) Structure des verres de phosphate

En première approche, on peut décrire les verres de phosphates comme un ensemble de tétraèdres PO_4^{3-} , reliés entre eux par des oxygènes pontants, et formant ainsi des chaînes plus ou moins longues. Des cations, tels que Na^+ , Ag^+ ou Ca^{2+} , jouent ensuite le rôle de modificateurs de réseau et compensent les charges négatives des tétraèdres.

Pour aller plus loin, on peut décrire la structure de ces verres à partir d'entités structurales telles que définies par Van Wazer [VAN58]. Ces dernières, au nombre de 4, permettent de décrire toutes les configurations structurales possibles. Elles sont notées Q^n , n faisant référence au nombre d'oxygènes pontants (c'est-à-dire faisant la liaison entre deux tétraèdres) présents dans l'entité. On pourra ainsi trouver des entités Q^0 , correspondant à des groupements isolés, des entités Q^1 , liées à un seul autre tétraèdre et donc situées en extrémité de chaîne, des entités Q^2 , insérées en milieu de chaîne, et des entités Q^3 faisant la liaison entre trois tétraèdres (Figure

1.14). Dans le cas où ces verres contiennent des agents de réticulation formant des liaisons entre les tétraèdres de phosphate, on ajoutera en indice le nombre de liaisons réalisées avec l'agent de réticulation. Une unité phosphore liée à deux oxygènes pontant et à un atome réticulant (par exemple à un Al), sera ainsi notée Q^2_1 .

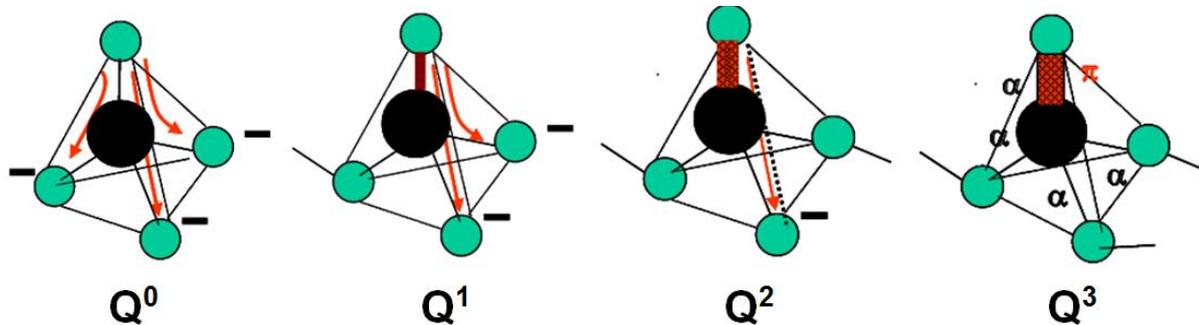


Figure 1.14. Représentation schématique des différentes entités phosphates (noir : P, vert : O, rouge : création de liaison non pontante) [VID09].

On peut également décrire la structure des verres de phosphate à partir du rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes de phosphore (O/P). Ce rapport conditionne la longueur des chaînes de phosphate (Figure 1.15). Pour un rapport O/P égal à 3, on rencontrera ainsi de longues chaînes de tétraèdres quasi infinies, tandis que pour un rapport de 3,5 on sera face à des dimères.

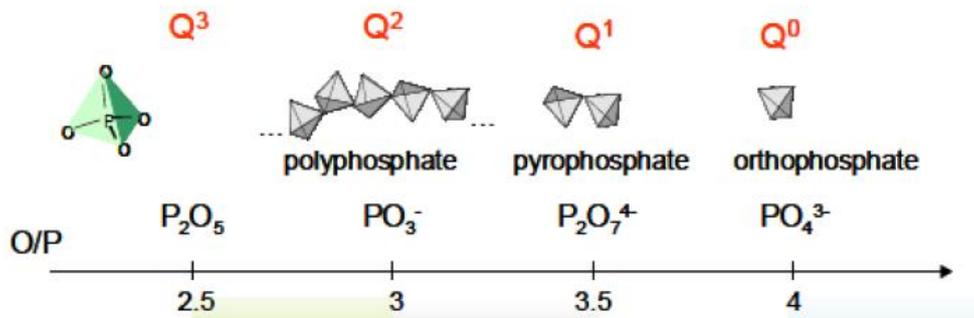


Figure 1.15. Schéma illustrant les correspondances entre les unités Q^n et le rapport O/P [TRI07].

La connaissance de la structure de base des verres de phosphate peut déjà nous donner une idée de leurs propriétés de durabilité chimique comparativement aux verres de silicates. En effet, la pentavalence du phosphore entraîne l'existence d'une double liaison P=O, ce qui limite le nombre de connexions possibles des tétraèdres PO_4 à 3, au lieu de 4 dans les tétraèdres SiO_4 [VID09]. Le résultat est un réseau moins réticulé, donc moins polymérisé et plus sensible à l'altération par l'eau.

On peut également comparer les forces de liaisons. Celle de la liaison Si-O est en effet de $799 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tandis que celle de la liaison P-O n'est que de $597 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [COT58]. Ces deux

points jouent donc en la défaveur des verres de phosphates et peuvent expliquer le caractère moins durable de ces verres quand on les compare aux verres de silicates.

c) Mécanismes d'altération en milieu aqueux

Concernant la description des mécanismes d'altération des verres de phosphate en milieu aqueux, plusieurs phénomènes sont mis en jeu pouvant être prépondérants selon la composition étudiée. De manière générale, on peut décomposer le mécanisme d'altération en deux grandes étapes interdépendantes (Figure 1.16) :

- *Une phase d'hydratation* : celle-ci commence par les extrémités des chaînes, puis progresse au cœur du réseau suite à une « désalcalinisation », soit un « échange ionique » entre les ions H^+ de la solution et les ions alcalins se trouvant entre les chaînes du réseau phosphate. Cette étape entraîne un relargage des chaînes ainsi hydratées dans la solution. Cette phase d'hydratation est donc fondamentalement différente de celle des verres silicatés ou borosilicatés où elle est associée à un mécanisme d'interdiffusion, avec échange sélectif entre les ions H^+ de la solution et les alcalins du verre, mais qui n'affecte pas le réseau vitreux en tant que tel. Toutefois, dans les deux cas il s'agit d'une phase sous contrôle diffusionnel. La quantité de verre altérée évolue donc en suivant une loi en racine carrée du temps.
- *Une phase d'hydrolyse* : cela consiste ici en une rupture des liaisons P-O-P, et donc des chaînes de phosphates, accompagnée d'une fixation d'ions H^+ ou OH^- provenant de la solution. C'est cette réaction notamment qui est responsable de la dissolution des chaînes « relarguées » en solution à l'étape précédente. Cette phase est donc sous contrôle réactionnel et, lorsqu'elle domine le phénomène d'altération, la dépendance de l'évolution de la quantité de verre altéré en fonction du temps ne suit alors plus une loi en racine carrée du temps.

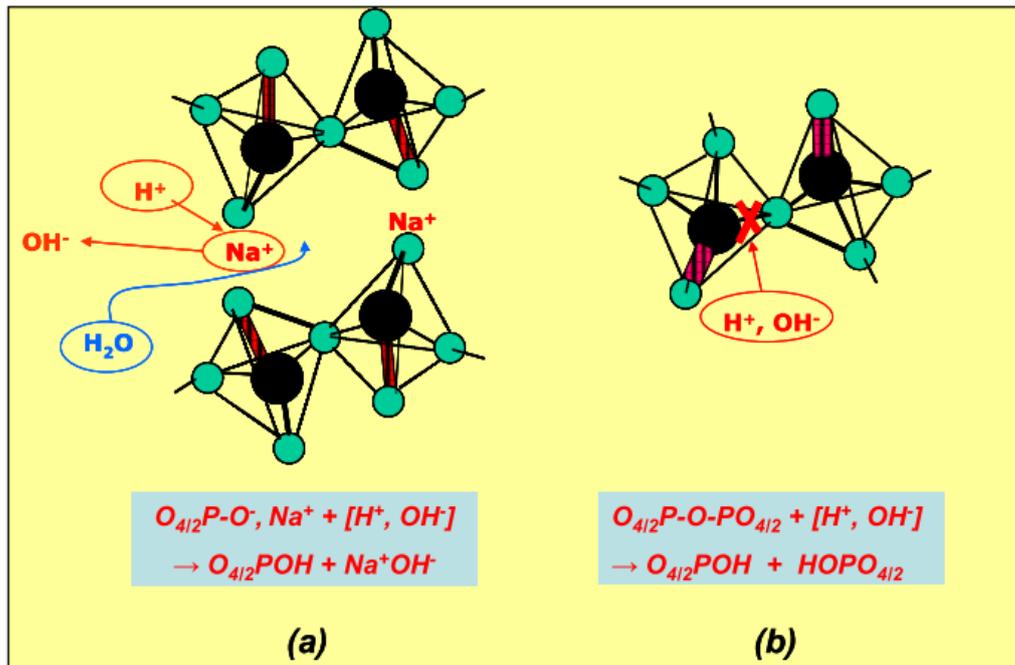


Figure 1.16. Illustration schématique des deux principaux mécanismes d'altération d'un verre de phosphate de sodium de composition simple en solution aqueuse : (a) hydratation précédée d'une désalcalinisation et (b) hydrolyse des liaisons pontantes P-O-P entre deux tétraèdres de phosphates [VID09].

La prépondérance ou non d'une de ces deux étapes sur l'autre dépend fortement de la composition du verre étudiée, mais également de l'interprétation faite des résultats. Ainsi, pour leurs verres de composition $(50-x)\text{M}_2\text{O}-x\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (où $\text{M} = \text{Li}$ ou Na), Bunker *et al.* [BUN84] considèrent la phase d'hydratation comme étant prépondérante. A l'inverse, Liu *et al.* [LIU96a], qui ont étudié une composition similaire ($25\text{Na}_2\text{O}-25\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$), estiment que c'est la phase d'hydrolyse qui domine, et que l'étape d'hydratation joue uniquement le rôle d'initiation pour la rupture des chaînes P-O-P.

Notons enfin que si une pellicule d'altération se développe à la surface du verre, celle-ci pourra modifier la cinétique globale du phénomène.

d) Altération des verres de phosphates d'argent à l'iode

i. Système AgI-Ag₂O-P₂O₅

L'altération des verres de phosphate d'argent à l'iode a également fait l'objet d'études visant à en déterminer les mécanismes. Sakuragi *et al.* [SAK08] se sont ainsi intéressés plus en détail aux verres de phosphates d'argent contenant AgI. Pour un verre de composition $3\text{AgI}-2\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, ils proposent alors le mécanisme d'altération suivant (Figure 1.17) :

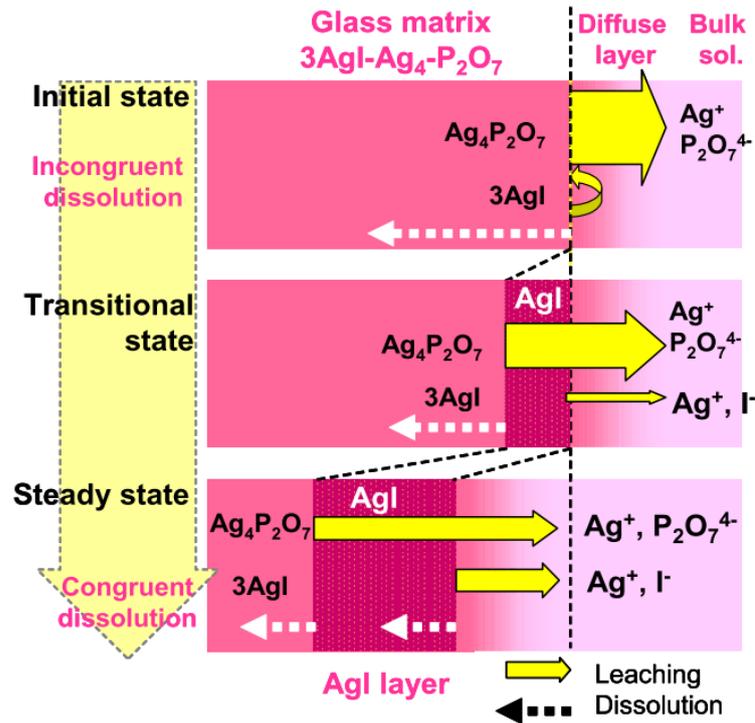


Figure 1.17. Mécanisme d'altération du verre 3AgI-2Ag₂O-P₂O₅ [SAK08].

Pour une altération en eau pure à 35 °C, ils mettent ainsi en évidence la formation d'une pellicule d'altération composée d'iodure d'argent, AgI, à la surface du verre. Notons que cette pellicule a été observée malgré l'utilisation d'une atmosphère réductrice à base de 3 % H₂ – N₂. Toutefois, en dépit de cette atmosphère, le potentiel mesuré en solution était de +0,4 V ce qui pourrait expliquer cette apparente contradiction. La pellicule d'iodure d'argent jouerait alors un rôle de protection, en limitant l'hydrolyse du verre à cœur. A faible S/V (0,1 cm⁻¹), ils déterminent ainsi une vitesse de l'ordre de 0,1 g.m⁻².j⁻¹ sur la base du relâchement en phosphore au bout de 28 jours. Cette vitesse, en présence d'une pellicule d'altération qui joue le rôle de frein diffusif s'apparenterait donc davantage à une vitesse résiduelle. En l'état, et compte tenu de la température utilisée, cette donnée est difficilement comparable aux valeurs visées pour une matrice de conditionnement spécifique de l'iode dans le contexte français. Les auteurs signalent toutefois que pour un conteneur de 200 L avec un diamètre de 48 cm cela conduirait à une altération à cœur dans un délai de 1,3 millions d'années (pour un milieu d'altération constitué par de l'eau pure). Ces performances ne semblent donc pas compatibles avec la demi-vie de ¹²⁹I.

ii. Système AgI-Ag₂O-P₂O₅-Al₂O₃

Afin de répondre aux exigences de durabilité chimique, T. Lemesle [LEM13] a fait évoluer la formulation de ces verres de phosphate d'argent par l'ajout d'alumine. L'alumine est en effet connue pour améliorer la résistance à l'altération en milieu aqueux des verres de phosphates grâce à son rôle d'agent réticulant [ELH03]. Cette étude montre cependant que

l'incorporation de l'alumine dans les phosphates d'argent est très limitée en présence d'iode d'argent. En effet, pour les verres étudiés, dès que l'on dépasse 0,5 %_{mol} en Al₂O₃ dans un verre contenant 1 gramme d'iode par cm³, les verres obtenus sont cristallisés (verre de composition molaire^{iv} 28,8AgI-44,2Ag₂O-26,5P₂O₅-0,5Al₂O₃). A de si faibles teneurs, le gain en durabilité chimique est relativement faible. Les vitesses initiales d'altération (V_0)^v en eau pure à 50 °C pour ce verre contenant 1 gramme d'iode par cm³ passent ainsi de 8,4 g.m⁻².j⁻¹ pour 0 %_{mol} en Al₂O₃, à 5,8 g.m⁻².j⁻¹ pour une teneur à 0,5 %_{mol} en Al₂O₃, soit un gain très faible.

Les vitesses d'altération initiale et résiduelle n'étant cependant pas corrélées (cf. § II.3.b.ii), l'étude de l'altération à long terme de ces verres est également nécessaire. T. Lemesle [LEM13] a ainsi mis en évidence l'absence de régime résiduel d'altération pour ces verres d'aluminophosphate à l'iode. A 50 °C en eau pure, avec un rapport S/V de 80 cm⁻¹, ces derniers s'altèrent en effet entièrement à la vitesse initiale d'altération en l'espace de 15 jours (grains d'environ 30 µm de diamètre). La vitesse déterminée ensuite jusqu'à la fin du test d'une durée totale de 60 jours correspond à l'altération d'un matériau néoformé, et est de l'ordre de 10⁻² g.m⁻².j⁻¹, soit bien supérieure à ce qui est attendu pour un stockage en couche géologique profonde. Des tests réalisés dans les mêmes conditions, mais en eau du CO_x cette fois-ci, montrent le même type de comportement, avec une altération à cœur du verre en une quinzaine de jours, et une vitesse d'altération du matériau néoformé du même ordre de grandeur (10⁻² g.m⁻².j⁻¹).

Dans la suite de cet état de l'art, on ne parlera plus que de vitesses initiales d'altération (V_0), les données sur les vitesses résiduelles d'altération (V_R) étant pour l'essentiel absentes de la littérature.

Yang *et al.* [YAN17] se sont également intéressés à l'ajout d'alumine dans ces verres pour améliorer la durabilité chimique. Ils ont cependant été confrontés au même problème de cristallisation, l'alumine se ségrant au sein de cristaux de type aluminophosphate. De plus, compte tenu des fortes quantités d'iode introduites (jusqu'à 60 %_{mol}), ils observent également la présence de cristaux de type Ag₄I(PO₄) et AgI dans leurs verres. En ce qui concerne la détermination de la durabilité chimique, ils réalisent des tests en eau pure, à 90 °C, dans des conditions de type V_0 . Ils se basent ensuite sur le relâchement de l'iode en solution, détecté par

^{iv} Dans la suite de ce manuscrit, toutes les compositions de verres données sous cette forme seront des compositions molaires. Ce point ne sera donc plus précisé par la suite.

^v Le calcul de la vitesse d'altération s'appuie ici sur l'hypothèse d'une évolution linéaire des pertes de masse normalisées sur la base du relâchement en phosphore. Le faible nombre d'échéances de temps utilisables avant de perdre le caractère traceur du phosphore ne permet pas de trancher entre un contrôle diffusionnel (correspondant à une prédominance de l'étape d'hydratation) ou un contrôle réactionnel (correspondant à une prédominance de l'étape d'hydrolyse). La convention d'une évolution linéaire, donc d'une prédominance de l'hydrolyse, est donc assumée ici. Pour cette raison, le terme de V_0 est retenu par analogie avec les verres borosilicatés.

ICP à la fin du test de 7 jours, pour donner des valeurs de V_0 de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Ces valeurs sont cependant problématiques vis-à-vis de deux points :

- Le régime d'altération initial (i.e. avant qu'une pellicule d'altération ne se forme) des verres de phosphates d'argent à l'iode peut être extrêmement court. Dans le cadre des travaux de T. Lemesle [LEM13], il est notamment atteint dès la fin du premier jour de test. Une vitesse calculée à partir d'un seul prélèvement réalisé au bout de 7 jours pourrait donc sous-estimer celle-ci dans l'éventualité où la pellicule d'altération formée présenterait des propriétés passivantes.
- Les vitesses proposées sont calculées uniquement sur la base du relâchement en iode. Or celles obtenues pour le phosphore, qui est le formateur de réseau et donc par conséquent représentatif de l'altération de la matrice vitreuse, sont de l'ordre de $10^1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, ce qui est bien plus élevé et plus conforme aux valeurs trouvées par T. Lemesle. Cette absence de congruence entre les deux éléments suggère que l'iode ne peut pas être utilisé comme traceur de l'altération et est retenu dans une phase secondaire ayant précipité. Bien que le solide après altération n'ait pas été caractérisé par Yang *et al.*, on peut supposer que cette précipitation a bien lieu sur la base des travaux de Sakuragi *et al.* [SAK08] et de T. Lemesle [LEM13] et correspond à une pellicule d'iodure d'argent cristallin. Cette pellicule n'aurait alors dans ces conditions pas de rôle passivant puisque des valeurs similaires sont trouvées pour le phosphore à faible échéance par T. Lemesle et par Yang *et al.* à 7 jours. La différence des vitesses calculées sur la base du relâchement en iode et en phosphore peut aussi s'expliquer par une volatilisation de l'iode sous forme $\text{I}_{2(\text{g})}$ liée à l'abaissement du pH de la solution dû à la dissolution des entités phosphates [LEM13].

Afin de caractériser précisément l'altération du verre, c'est donc sur la base du relâchement en phosphore, et à partir de prélèvements effectués tout au long du test, que les vitesses d'altérations devraient être déterminées. En se basant uniquement sur les valeurs obtenues pour le phosphore au bout de 7 jours de tests, on peut cependant déjà voir que l'ajout d'alumine n'a pas d'effet significatif sur l'altération du verre (Figure 1.18). Ceci s'explique, comme dans le cas des travaux de T. Lemesle [LEM13], par le fait que l'alumine introduite n'est pas, pour l'essentiel, présente dans la structure de la matrice vitreuse, mais dans les cristaux de type aluminophosphate.

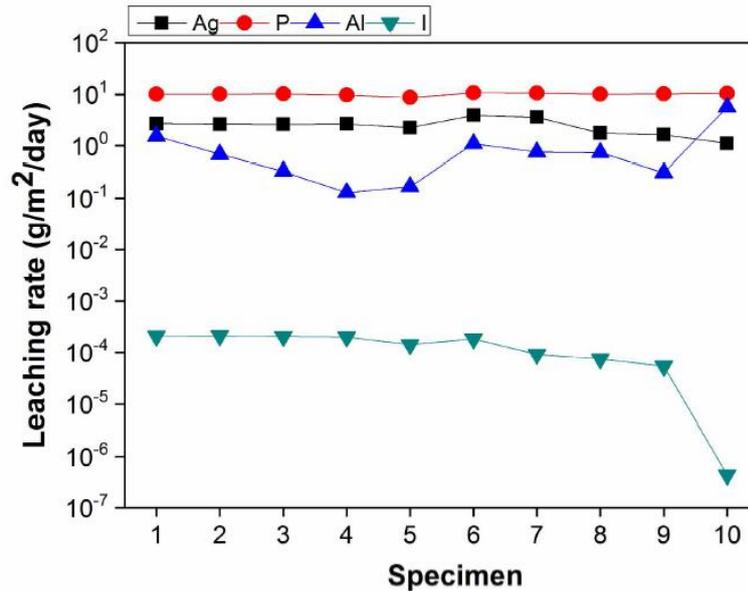


Figure 1.18. Vitesses d'altération des verres de phosphates d'argent à l'iode contenant de l'alumine sur la base du relâchement élémentaire à 7 jours d'altération
 ((1) AgI10_Al0,5 ; (2) AgI30_Al1,0 ; (3) AgI30_Al2,0 ; (4) AgI30_Al3,1 ; (5) AgI30_Al4,6 ; (6) AgI10_Al2,0 ; (7) AgI20_Al2,0 ; (8) AgI40_Al2,0 ; (9) AgI49_Al2,0 ; (10) AgI60_Al2,0) [YAN17].

2. Quelles stratégies pour répondre à la problématique ?

Pour répondre à la problématique posée, qui est de développer une matrice suffisamment durable pour envisager un stockage en couche géologique profonde, deux stratégies sont envisageables.

a) Formulation d'un verre de phosphate à forte durabilité chimique

La première est de travailler sur la formulation d'un verre de phosphate présentant une forte résistance intrinsèque à l'altération en milieu aqueux. Le but ici est de limiter la dissolution du verre, et donc la dissémination de l'iode dans l'environnement, afin de bénéficier de l'effet de décroissance radioactive pour limiter la dose maximale à l'exutoire (Figure 1.19). On notera cependant que, compte tenu de la très longue demi-vie de l'iode 129, il est difficile de jouer sur la décroissance radioactive. Une forte durabilité chimique devrait donc avoir principalement un effet sur l'étalement du pic (Figure 1.20).

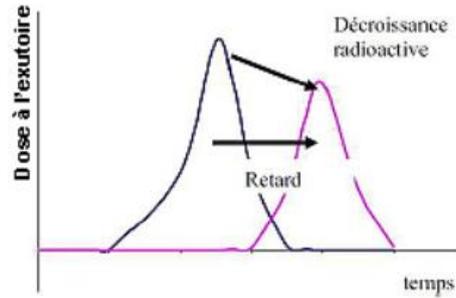


Figure 1.19. Impact schématique de l'amélioration de la durabilité chimique sur le pic correspondant à la dose maximale à l'exutoire [LEM13].

Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs stratégies sont possibles. La première consiste à réticuler le réseau vitreux par nitruration en substituant des atomes d'oxygène par des atomes d'azote. En remplaçant des atomes d'oxygène qui ne peuvent créer que 2 liaisons avec les atomes de phosphore, par des atomes d'azote qui peuvent créer au choix 3 liaisons ou 2 liaisons dont une liaison double, on crée une connectivité supplémentaire dans le réseau vitreux, renforçant sa résistance à l'altération en milieu aqueux [MAR88-REI95].

Une deuxième possibilité est de s'intéresser aux modificateurs de réseau. Les cations modificateurs de réseau peuvent en effet créer des liaisons ioniques permettant de connecter les chaînes de phosphates entre elles. Bunker *et al.* [BUN84] proposent ainsi qu'un cation divalent d'un oxyde modificateur puisse jouer le rôle de réticulant ionique entre les oxygènes non pontant de deux chaînes, en formant une structure telle que celle suggérée par Van Wazer et Campanella [VAN50] (Figure 1.20) :

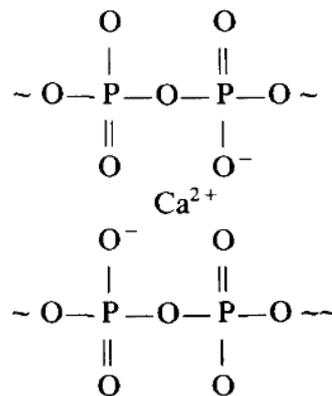


Figure 1.20. Structure formée dans le réseau phosphate lors de la présence d'un cation divalent [BUN84].

Enfin, la dernière possibilité consiste à ajouter à la composition des oxydes de type $\text{MO}_{z/2}$ ($z =$ valence de M). Les ions M^{z+} vont ainsi former des liaisons P-O-M avec les oxygènes non pontant, créant un effet de réticulation dans le réseau par le biais d'interconnexions fortes (liaisons iono-covalentes) entre les unités phosphatées. Les oxydes ajoutés à cette fin peuvent se

diviser en deux catégories : les oxydes formateurs (ex : B_2O_3 , MoO_3) qui peuvent être prédominant par rapport à P_2O_5 en raison d'une très grande solubilité dans ces systèmes, et les oxydes intermédiaires (ex : Al_2O_3 , Fe_2O_3), aussi appelés « agents de réticulation ».

b) Développement de barrières supplémentaires

Dans l'hypothèse où le gain de durabilité chimique induit par la formulation du verre ne serait pas suffisant, une deuxième stratégie consiste à développer un environnement dans lequel la mobilité de l'iode est réduite, propice à retarder l'accès de l'eau au verre et/ou permettant de limiter la diffusion de l'iode une fois celui-ci solubilisé. De cette manière, plutôt que d'induire un simple retard sur le pic correspondant à la dose maximale à l'exutoire, on va également induire une atténuation de la dose maximale due à un relâchement des radionucléides plus étalé dans le temps (Figure 1.21).

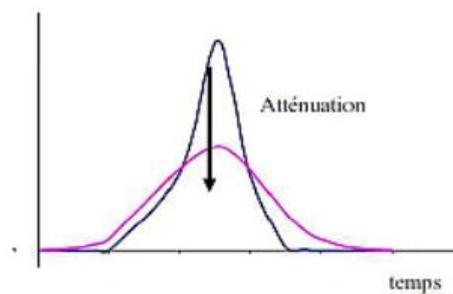


Figure 1.21. Impact schématique d'un effet d'étalement du pic correspondant à la dose maximale à l'exutoire [LEM13].

Au cours de cette étude, le choix a été fait de se concentrer sur la formulation d'un verre de phosphate à forte durabilité chimique. Dans la suite de cette partie, nous présenterons donc un état de l'art plus détaillé des solutions susceptibles de répondre à cette problématique.

3. Formulation d'un verre de phosphate à forte durabilité chimique

a) Nitruration

i. Techniques

La substitution d'atomes d'oxygène par des atomes d'azote, également appelée nitruration, peut être réalisée de plusieurs façons. Une première méthode, utilisée pour des verres de silice par Loehman [LOE80], consiste à ajouter des composés azotés (tels que AlN ou Mg_3N_2) à un verre broyé, et de fondre le mélange. La contribution de l'azote aux modifications de propriétés des verres ne peut cependant être dissociée de la contribution due à l'introduction d'un nouveau cation. Rajaram et Day [RAJ86] ont ainsi montré par la suite que le changement dans

les propriétés du verre avant et après nitruration était principalement le fait du cation, et que l'introduction de l'azote n'avait qu'un impact mineur.

Une autre méthode, plus communément utilisée [MAR83-REI86], consiste à fondre le verre de phosphate à nitrurer sous un flux d'ammoniaque anhydre. Un traitement à une température en dessous de la température de transition vitreuse permet ainsi de réaliser la nitruration de la surface du verre, tandis qu'en se plaçant à une température où le verre est fondu, on peut nitrurer le verre en volume [BRO90].

ii. Durabilité chimique des verres nitrurés

Compte tenu de l'environnement tétraédrique de l'atome de phosphore, on peut distinguer deux types de substitution, selon que l'atome d'azote crée trois liaisons simples (Figure 1.22(a)), ou bien une liaison simple et une liaison double avec le phosphore (Figure 1.22(b)).

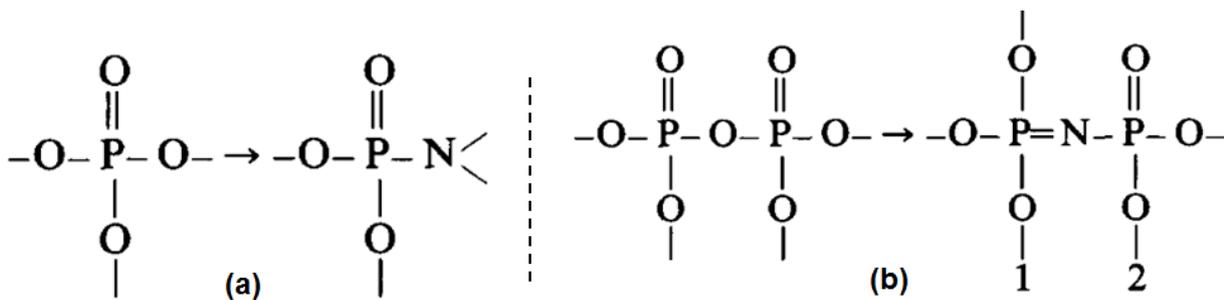


Figure 1.22. Substitutions possibles entre l'oxygène et l'azote [MAR88].

Selon la configuration, la substitution oxygène-azote permet soit de créer plus de liaisons simples, soit de créer des liaisons doubles plus fortes que des liaisons simples. Le réseau obtenu est donc plus réticulé, ce qui accroît sa capacité de résistance à l'altération en milieu aqueux par rapport à un verre non nitruré.

Reidmeyer et Day [REI95] illustrent ce point par l'évolution de la vitesse d'altération en fonction du ratio N/P à partir de résultats compilés de la littérature (Figure 1.23). On peut ainsi voir que selon les compositions et le taux de substitution, le gain de durabilité chimique peut facilement aller d'un facteur 10 à un facteur 10000, faisant de la nitruration une méthode efficace pour renforcer la durabilité des verres de phosphates.

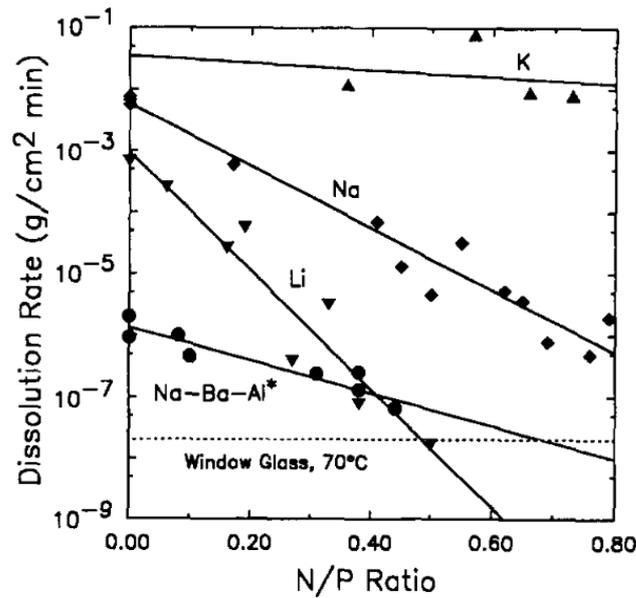


Figure 1.23. Variation de la vitesse d'altération dans l'eau à 30 °C en fonction du ratio N/P pour NaPO_3 (Na), LiPO_3 (Li) et KPO_3 (K), et à 70 °C pour le verre $27\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ (Na-Ba-Al) [REI95].

iii. Limitations de la nitruration

La principale limitation à l'intérêt de la nitruration dans le cadre de notre problématique tient aux conditions nécessaires à sa mise en œuvre. Comme précédemment décrit, la méthode la plus adaptée à la nitruration consiste à réaliser un traitement thermique sous un flux d'ammoniaque anhydre, un milieu qui est donc particulièrement réducteur. Or, les verres envisagés pour notre application contiennent de l'argent qui peut être réduit en Ag^0 . Le Sauze et Marchand [LES00] montrent ainsi que la présence d'oxyde d'argent Ag_2O dans le verre entraîne la réduction in situ de l'argent, initialement sous forme Ag^+ , en argent métallique, formant alors des agrégats observables en microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 1.24).

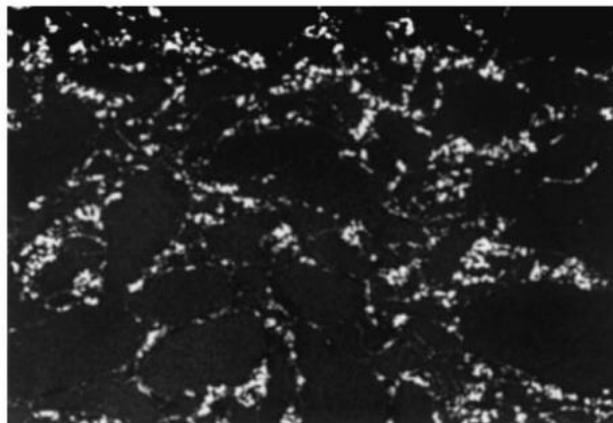


Figure 1.24. Image MEB (x300) d'un composite verre-argent obtenu par réduction in situ d'oxyde d'argent [LES00].

Compte tenu de ceci, la nitruration ne peut pas être retenue comme une stratégie d'amélioration de la durabilité chimique des verres de phosphate d'argent à l'iode.

b) Effet d'un modificateur de réseau

Bingham *et al.* [BIN09] ont étudié l'effet d'un cation modificateur de réseau sur les différentes propriétés d'un verre, et notamment sur sa durabilité chimique. Dans un système $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Fe}_2\text{O}_3$, par ailleurs étudié pour son intérêt dans le domaine du conditionnement de déchets nucléaires, ils ont ainsi ajouté des oxydes tels que Na_2O , CaO , BaO ou bien encore PbO à des teneurs comprises entre 0 et 50 % mol. Les tests de durabilité chimique ont ensuite été réalisés à 90 °C en eau pure, dans les conditions d'un régime initial d'altération. Les vitesses d'altération ont été calculées sur la base des concentrations en éléments relâchés en solution.

Les résultats obtenus (Figure 1.25) montrent que les verres les plus durables sont ceux dans lesquels le cation modificateur est un cation divalent, en particulier BaO et PbO , pour lesquels on obtient des valeurs de vitesse d'altération de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, soit inférieures à des verres de borosilicates destinés au conditionnement de déchets HA-VL altérés dans les mêmes conditions. Comme exposé précédemment, cela s'explique par un effet de réticulation ionique induit par le cation modificateur. Cette approche permet donc d'obtenir un gain de durabilité lors de l'altération en régime initial (i.e. avant la formation d'une pellicule d'altération passivante). Si une pellicule d'altération se développe à la surface du matériau, la présence d'un cation divalent ne devra pas dégrader son potentiel effet passivant. En effet, en cas d'établissement d'un régime résiduel, c'est ce dernier qui gouvernera in fine les performances de comportement à long terme.

Il pourrait néanmoins être intéressant de faire évoluer la composition des verres de phosphates d'argent en remplaçant une partie de l'argent (monovalent) par du plomb (divalent) afin d'évaluer globalement son impact sur la durabilité chimique. Des résultats préliminaires seront présentés en Annexe 1.

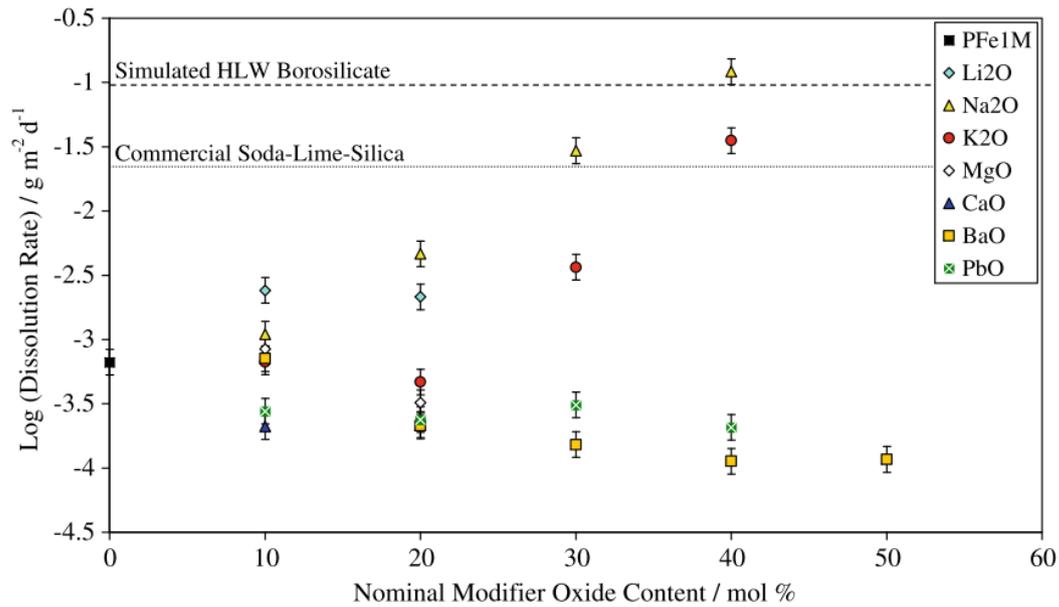


Figure 1.25. Vitesse de dissolution à 90 °C en eau distillée pour des verres de composition $xR_yO-(1-x)[60P_2O_5-40Fe_2O_3]$ [BIN09].

c) Ajout d'oxyde $MO_{z/2}$

Plusieurs oxydes peuvent être considérés pour améliorer la durabilité chimique des verres de phosphates. La partie suivante présente un inventaire non exhaustif des principaux oxydes d'intérêt.

i. Fe_2O_3

Fe_2O_3 est un oxyde bien connu dans le domaine des verres de phosphates pour donner des verres extrêmement durables. Day *et al.* [DAY98] préparent ainsi un verre de phosphate de fer incorporant un simulant de déchets nucléaires avec des teneurs en oxyde de fer relativement élevées, de 20 à 40 %_{mass.}. Dans ces conditions, la durabilité chimique calculée à 90 °C en eau pure, en conditions non saturées (assimilée à un V_0) est comprise entre 1 et 10^{-2} g.m⁻².j⁻¹, ce qui correspond (pour les valeurs les plus faibles) à ce qui est obtenu pour un verre R7T7 à 50 °C. On notera cependant que ces vitesses sont calculées sur la base de la perte de masse globale de l'échantillon et non sur la concentration des éléments traceurs relâchés en solution, ce qui a tendance à sous-estimer la vitesse d'hydrolyse (tous les éléments entrant dans la composition du verre n'ayant pas forcément le rôle de traceur de l'altération^{vi}).

^{vi} Pour plus de précisions sur les notions spécifiques à l'altération utilisées ici (telle que la notion d'élément traceur) il est conseillé de se référer à la partie méthodologie située en première partie du Chapitre 3.

Reis *et al.* [REI01] présentent des verres de composition $(40-x)\text{ZnO}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$, avec $x = 10, 20, 30$ ou 40 , pour lesquels ils calculent les vitesses de dissolution à 90°C en eau pure (Figure 1.26).

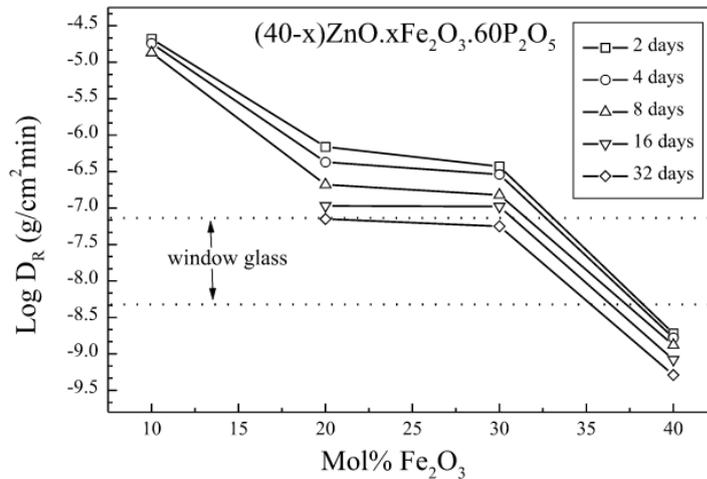


Figure 1.26. Vitesse de dissolution (D_R) de verres de phosphate de zinc en fonction de la teneur en Fe_2O_3 après immersion dans de l'eau pure à 90°C (vitesse calculée à partir de la perte de masse globale des échantillons) [REI01].

On constate cependant que dans ces deux cas, les valeurs de vitesses de dissolution obtenues ne commencent à être intéressantes qu'à partir de teneurs en fer élevées, les meilleures durabilités étant obtenues ici pour 40 % molaires en Fe_2O_3 . De telles teneurs induisent des températures de transition vitreuse relativement hautes (environ 500°C dès 10 % molaires en Fe_2O_3 [REI01]). Malgré leurs excellentes propriétés de durabilité chimique, ces compositions risquent donc de poser problème pour réaliser l'introduction de l'iode à basse température et donc générer des problèmes de gestion de la volatilité.

ii. SnO

L'utilisation de l'étain sous forme SnO est également souvent proposée pour améliorer la résistance à l'altération en milieu aqueux. Shyu et Yeh [SHY07] préparent ainsi des verres dans le système SnO-MgO-P₂O₅. Les vitesses de dissolution obtenues ne sont cependant pas inférieures à $100\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ à 90°C en eau pure et en conditions non saturées (assimilées à un V_0), ce qui est largement au-dessus des valeurs qui peuvent être obtenues avec d'autres oxydes. De plus, la préparation de ces verres nécessite d'opérer en atmosphère réductrice, ceci afin d'éviter l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} , ce qui risque fortement de réduire l'argent en argent métallique. Pour ces deux raisons, cet oxyde ne sera pas retenu par la suite.

iii. ZnO

L'oxyde de zinc est lui aussi fréquemment ajouté aux verres de phosphates pour augmenter leur tenue à l'altération en milieu aqueux, souvent en association avec d'autres oxydes. Montagne *et al.* [MON98] étudient les verres du système $\text{NaPO}_3\text{-ZnO}$, pour des teneurs en ZnO allant de 0 à 33 % molaires. Ils montrent ainsi que l'oxyde de zinc ne commence à avoir un effet sur la durabilité chimique du verre qu'à partir de teneurs supérieures à 15 %_{mol.} en ZnO (Figure 1.27). A partir de 15 %_{mol.} en ZnO, ils estiment en effet que le caractère covalent des liaisons Zn-O rend possible la formation d'un réseau mixte Zn-P, ce qui renforce sa résistance à l'altération en milieu aqueux.

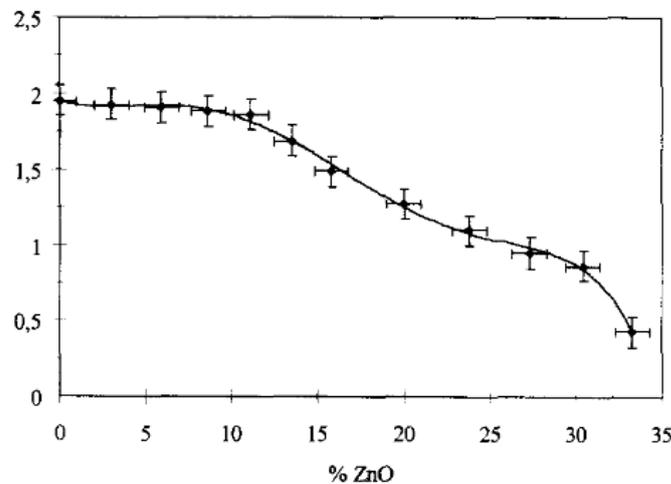


Figure 1.27. Vitesse de dissolution D_R (en $\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) dans l'eau pure à 40 °C pour des verres de composition $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{ZnO}$ [MON98].

Dans une autre étude, Rossignol *et al.* [ROS94] présentent également des résultats concernant l'ajout d'AgI dans un système $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ils montrent tout d'abord que l'ajout de $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ est suivi d'une augmentation significative de la température de transition vitreuse (Figure 1.28), qui s'explique par le caractère plus réticulé du réseau en présence de zinc (par rapport à un réseau purement à base de $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$). A l'inverse, l'ajout de AgI dans ce même système $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entraîne une diminution de la T_g , qui passe de 185 °C pour 11 %_{mol.} de AgI à 140 °C pour une teneur de 64 %_{mol.} en AgI.

y	x_{AgI}	T_m (°C)	T_c (°C)	T_g (°C)
[Ag₄P₂O₇]_(1-y)[Zn₂P₂O₇]_(y) glasses				
0.25	0	335	215	192
0.36	0			256
0.50	0			306
0.76	0			348
[Ag₃Zn_{0.5}P₂O₇]_(1-x)[AgI]_(x) glasses				
0.25	0.11	346	225	185
0.25	0.33	355	235	179
0.25	0.42	365	263	174
0.25	0.64	370	289	140
[Ag₄P₂O₇]_(1-x)[AgI]_(x) glasses				
0	0.75			67
0	0.80			59
0	0.85			49

Figure 1.28. Températures caractéristiques des verres du système Ag₄P₂O₇-Zn₂P₂O₇-AgI [ROS94].

Enfin, ils montrent également que lorsque AgI est ajouté dans un verre contenant du zinc, AgI et Ag₄P₂O₇-Zn₂P₂O₇ forment deux sous-réseaux, avec seulement de faibles interactions entre AgI et le réseau vitreux. Pour autant, des essais ultérieurs réalisés par T. Lemesle n'avaient pas permis de mettre en évidence une influence du zinc sur la vitesse initiale de dissolution en eau pure à 50 °C par rapport à un réseau purement à base de phosphate d'argent [LEM]. Compte tenu de l'absence apparente d'impact du zinc sur cette propriété par rapport au seul phosphate d'argent, la possibilité d'introduire ce cation dans la formulation du verre n'a pas été retenue.

iv. Bi₂O₃

L'oxyde de bismuth est un autre agent de réticulation utilisé pour améliorer la durabilité des verres de phosphates. Im *et al.* [IM10] introduisent ainsi de 5 à 20 %_{mol.} en Bi₂O₃ dans des verres du système ZnO-P₂O₅. Ils qualifient la durabilité chimique des verres associés comme « élevée », sans cependant donner de valeur des vitesses de dissolution. Jirak *et al.* [JIR07] présentent également des verres du système ZnO-P₂O₅, contenant de 0 à 35 %_{mol.} en Bi₂O₃. Concernant la durabilité chimique, une immersion des verres à température ambiante dans de l'eau pure pendant une durée de 1 mois n'a pas révélé de perte de masse détectable. La tenue à l'altération en milieu aqueux est donc qualifiée par les auteurs de très bonne. Dans ces deux cas cependant, les températures de transition vitreuse des verres obtenus sont de l'ordre de 400 °C, soit relativement élevées pour l'application visée.

Enfin, Lemesle *et al.* [LEM15] ont comparé la limite d'incorporation du bismuth à celle de l'alumine dans les verres du système AgI-Ag₂O-P₂O₅. En arrivant à introduire 1,6 %_{mol.} de Bi₂O₃ sans observer de phénomène de cristallisation, ils montrent que le bismuth présente une limite d'incorporation plus élevée que l'alumine dans les mêmes conditions. Ils attribuent cette observation à la plus forte polarisabilité de l'ion Bi³⁺ (6.12 Å³ pour Bi³⁺ contre 0.79 Å³ pour Al³⁺

[GRI97]), qui accommoderait ainsi plus facilement la distorsion du réseau induite par l'introduction de AgI. On peut donc s'attendre à des résultats intéressants en utilisant le bismuth comme agent de réticulation.

v. Nb_2O_5

Compte tenu de la forte polarisabilité de Nb^{5+} par rapport à Al^{3+} (3.97 \AA^3 contre 0.79 \AA^3 pour Al^{3+} [GRI97]), et donc de sa limite d'incorporation potentiellement plus élevée, nous nous sommes également intéressés à l'oxyde de niobium Nb_2O_5 .

Plusieurs études s'intéressent à la structure de ces verres de phosphates contenant du niobium. Notamment, Flambard *et al.* [FLA08] montrent que Nb_2O_5 est soluble dans le système $NaPO_3$ jusqu'à environ 20 %_{mol.}. Au-delà de cette valeur, les octaèdres NbO_6 forment des agrégats en raison de la dissolution incomplète de Nb_2O_5 dans le mélange en fusion.

Koudelka *et al.* [KOU08] s'intéressent plutôt à des verres de borophosphate, de composition $50K_2O-10B_2O_3-40P_2O_5$, dans lesquels ils insèrent de 0 à 45 %_{mol.} d'oxyde de niobium. Les tests de durabilité chimique, réalisés en eau pure à 98 °C et en conditions non saturées (assimilées à un régime initial conduisant à une vitesse de type V_0), donnent des vitesses de dissolution diminuant d'un facteur 10 000 (passant d'environ 10^3 à $10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.j^{-1}$) lorsque la teneur en Nb_2O_5 augmente de 2 à 20 %_{mol.}. Ils montrent ainsi l'intérêt du niobium concernant la durabilité chimique. Il est cependant à noter qu'ici aussi, les vitesses sont calculées sur la base de la perte de masse globale de l'échantillon, ce qui peut conduire à une sous-estimation de ces valeurs.

vi. TeO_2

TeO_2 est un oxyde formateur de réseau et a été étudié en tant que tel dans le système $TeO_2-P_2O_5$ dès le début des années 80 par Neov *et al.* [NEO80]. Les études sur son intérêt vis-à-vis de la durabilité chimique des verres de phosphate sont cependant bien plus récentes.

Koudelka *et al.* [KOU11] étudient ainsi en 2011 le système $ZnO-TeO_2-P_2O_5$, dans lequel l'oxyde de tellure est introduit avec des teneurs allant jusqu'à 40 %_{mol.}, soit en remplacement de P_2O_5 , soit en remplacement de $Zn(PO_3)_2$. Dans le premier cas, la vitesse de dissolution à 25 °C en eau distillée diminue avec l'introduction du tellure, passant de valeurs allant de l'ordre de $10 \text{ g.m}^{-2}.j^{-1}$ à $10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.j^{-1}$, et ce dès l'introduction de 10 %_{mol.} de TeO_2 (la variation étant très faible entre 10, 20, 30 et 40 %_{mol.} de TeO_2). Lorsque le tellure est introduit en remplacement de $Zn(PO_3)_2$, la vitesse de dissolution reste du même ordre de grandeur, peu importe la teneur en TeO_2 (soit de l'ordre de $10 \text{ g.m}^{-2}.j^{-1}$).

vii. *PbO*

L'oxyde de plomb PbO peut, selon les situations, jouer soit le rôle de formateur de réseau, soit celui de modificateur. Fayon *et al.* [FAY99] montrent en effet que dans le système PbO-P₂O₅, en fonction du taux en PbO, Pb²⁺ passe du rôle de modificateur, formant des liaisons ioniques, à celui de formateur, par le biais de liaisons plutôt covalentes.

Du fait de la forte polarisabilité de l'ion Pb²⁺, ce cation peut présenter une bonne solubilité dans les verres de phosphate et ainsi apporter un gain important de durabilité chimique. Pour des verres du système PbO-ZnO-P₂O₅, Liu *et al.* [LIU96b] présentent ainsi des vitesses de dissolution pouvant passer d'environ 1 g.m⁻².j⁻¹ à environ 10⁻² g.m⁻².j⁻¹ en ce qui concerne les compositions les plus durables (pour des tests réalisés à 50 °C en eau pure et en conditions non saturées (~ V₀)) (Figure 1.29). Là encore, les vitesses sont calculées sur la base de la perte de masse globale de l'échantillon. On notera que pour ces verres, lorsque la teneur en plomb augmente de manière trop importante, la vitesse d'altération augmente à nouveau également. Il y a donc une optimisation à réaliser sur la quantité de plomb à introduire pour obtenir la meilleure durabilité chimique possible.

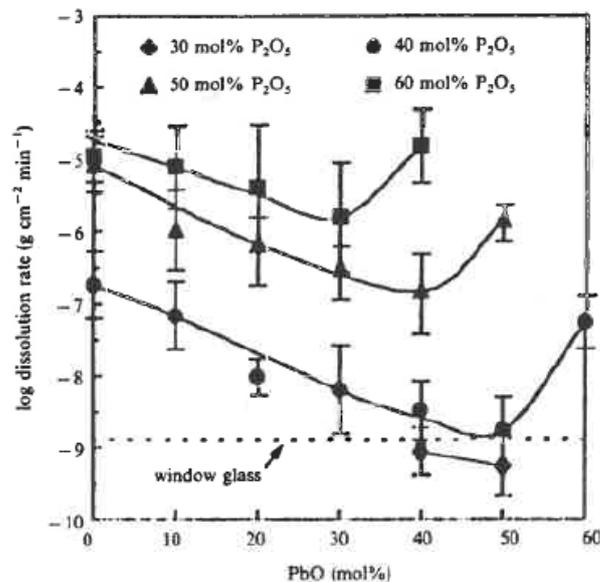


Figure 1.29. Vitesse de dissolution à 50 °C dans l'eau pure en fonction de la teneur en PbO [LIU96b].

On peut également trouver dans la littérature des études sur le système AgI-PbO-Ag₂O-P₂O₅. Ces études ne donnent cependant pas d'information sur les propriétés de durabilité chimique de ces verres [DRI01].

viii. MoO_3

MoO_3 est un oxyde formateur de réseau ayant fait l'objet de nombreuses études. De nombreux auteurs [MIN77-MUS98-MAC98-SAN07] se sont en effet intéressés au système AgI- Ag_2O - MoO_3 , pouvant incorporer de très fortes teneurs en AgI (jusqu'à 80 % mol), pour ses excellentes propriétés de conduction électrique.

Subcik *et al.* [SUB09] se sont penchés plus en détails sur la durabilité chimique de verres contenant du molybdène. Pour des verres de borophosphate de zinc, de composition $x\text{MoO}_3-(1-x)[50\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5]$ (x allant de 0 à 60 %_{mol.}), ils montrent que la vitesse de dissolution à 25 °C dans l'eau pure reste basse pour des teneurs en MoO_3 de 0 à 15 %_{mol.}, mais augmente ensuite lorsque la teneur en molybdène augmente (Figure 1.30), les tests étant réalisés en conditions non saturées ($\sim V_0$).

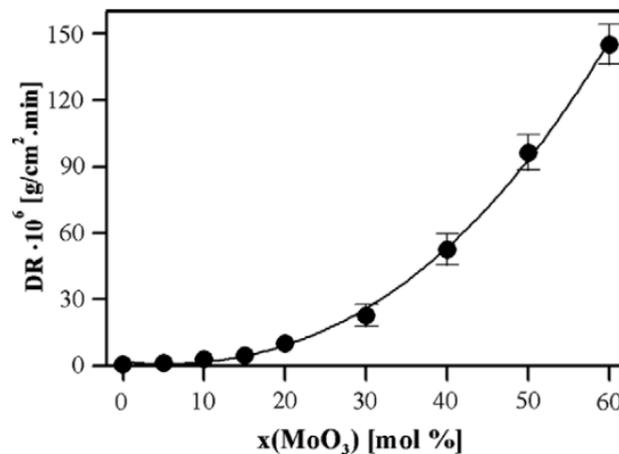


Figure 1.30. Evolution de la vitesse de dissolution à 25 °C dans l'eau pure selon la teneur en MoO_3 pour des verres de compositions $x\text{MoO}_3-(1-x)[50\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5]$ [SUB09].

Abbas *et al.* [ABB07] montrent de leur côté, dans le cas d'un système binaire MoO_3 - P_2O_5 , qu'il existe un rapport P/Mo optimal pour minimiser la vitesse de dissolution (Figure 1.31) dans le cas de tests en conditions non saturées ($\sim V_0$). Pour des valeurs de pH de 3,5, 5,5 et 7, ce rapport égal à 2 permet d'obtenir des vitesses de dissolution comprises entre 45 et 14 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$. Encore une fois, ces valeurs sont calculées sur la base de la perte de masse globale de l'échantillon.

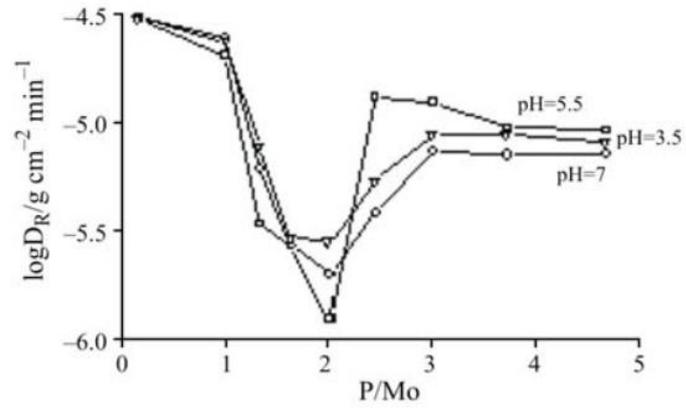


Figure 1.31. Variation de la vitesse de dissolution dans le système $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ en fonction du ratio P/Mo [ABB07].

IV. Objectifs et stratégies retenues

Dans le contexte français, l'iode radioactif provenant du retraitement des combustibles usés est actuellement rejeté à la mer pour dilution isotopique. Cependant, dans l'hypothèse d'une gestion alternative par conditionnement, il est nécessaire de trouver une matrice de conditionnement répondant aux exigences d'un stockage en couches géologiques profondes. Les verres de phosphates d'argent présentent un intérêt pour répondre à cette problématique, de par un mode d'élaboration qui peut tirer parti des technologies de vitrification mises en œuvre actuellement à l'usine de la Hague pour le verre R7T7, et de par leur capacité à incorporer de grandes quantités d'iode. Ces verres sont cependant réputés peu durables, et ne sont pas actuellement une solution acceptable de conditionnement de l'iode. C'est donc l'objectif de ce travail de thèse que de faire évoluer leur formulation vers une composition résistante à l'altération en milieu aqueux.

Plusieurs stratégies ont été présentées pour répondre à cette problématique. Celle consistant à adapter la formulation du verre sera privilégiée par rapport à l'utilisation de barrières supplémentaires contribuant à un retard à la dissémination de l'iode. Cette approche ne présume en rien de l'intérêt potentiel que cette dernière solution pourrait présenter dans le cadre d'une optimisation des performances de comportement à long terme. Parmi les trois types d'évolution de la formulation pouvant conduire à un gain de durabilité chimique, seul l'ajout d'un modificateur de réseau et/ou d'un agent de réticulation (ce dernier pouvant également jouer le rôle de formateur de réseau) a été retenu, la nitruration posant des problèmes de réduction de l'argent en argent métallique.

L'ajout d'un modificateur de réseau, et notamment du plomb, a fait l'objet de tests préliminaires (cf. Annexe 1) qui ont permis de mettre en évidence des problèmes de solubilité de l'iode, introduit sous forme AgI, en présence du plomb, ainsi qu'un faible impact du modificateur de réseau sur la résistance à l'altération en milieu aqueux. Il a donc été décidé que les travaux dans cette voie ne seraient pas poursuivis.

En ce qui concerne l'ajout d'oxydes de type $MO_{z/2}$, l'état de l'art présenté précédemment a permis d'exclure un certain nombre d'oxydes : Fe_2O_3 , SnO et ZnO, qui ne répondaient pas aux contraintes exprimées en termes d'élaboration à basse température ($T < 700$ °C) et/ou de durabilité chimique. Notons sur ce dernier aspect que cette analyse s'appuie presque exclusivement sur le comportement en régime initial d'altération ce qui peut limiter la portée de ces conclusions, ce régime pouvant ne pas être dominant à long terme. Néanmoins, en l'absence de données plus spécifiques de démonstration de l'existence d'un régime résiduel, cet arbitraire sera assumé par la suite. Parmi les oxydes restant, trois oxydes ont été retenus : Bi_2O_3 , Nb_2O_5 et MoO_3 , et trois approches expérimentales ont été choisies (Figure 1.32) :

- Le molybdène étant un formateur de réseau, il a été décidé de le substituer au phosphore à hauteur de 50 % des atomes de phosphore (ratio 1:1), ceci dans l'objectif de limiter le nombre de liaisons P-O-P qui sont les liaisons réputées les plus sensibles à l'hydrolyse. On notera que la valeur de 50 % a été choisie de manière arbitraire et donc non optimisée.
- Bi_2O_3 et Nb_2O_5 sont tous les deux des agents de réticulation dont le but est de créer plus de liaisons dans le réseau vitreux. Compte tenu de leur plus forte polarisabilité (cf. § III.3.c.), on s'attend à ce qu'ils soient plus solubles que des oxydes comme l'alumine, et donc qu'ils aient un réel effet sur la durabilité chimique des verres de phosphate. Ils seront donc ajoutés aux compositions.
- Enfin, afin d'essayer de maximiser les effets sur la résistance à l'altération en milieu aqueux, les deux premières approches seront combinées. Ceci conduira à substituer 50 % des atomes de phosphore par du molybdène et à ajouter simultanément un agent de réticulation.

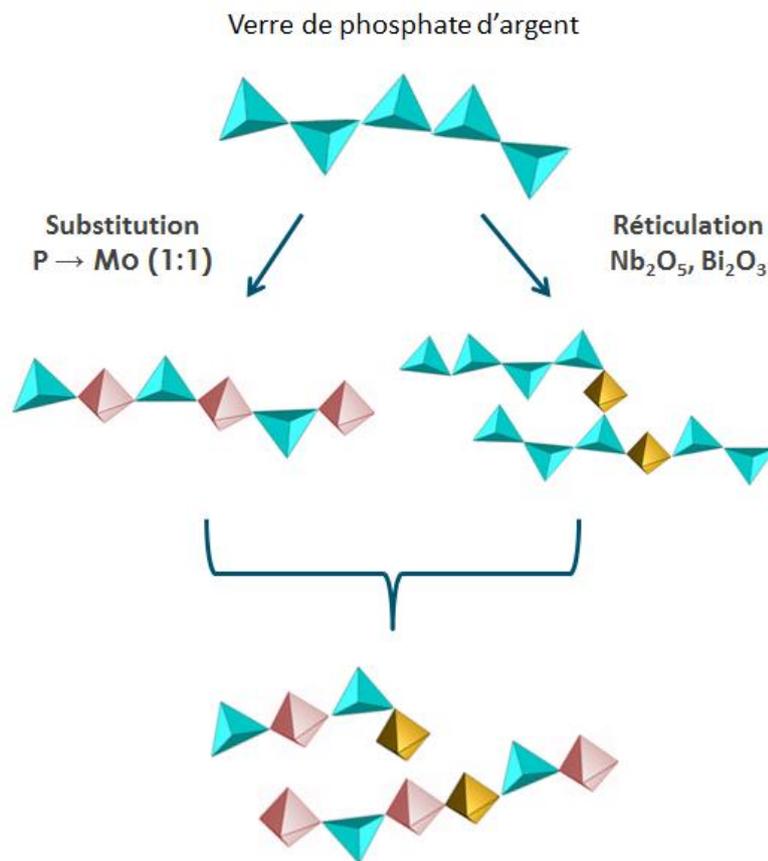


Figure 1.32. Illustration de la stratégie d'amélioration de la durabilité chimique des verres de phosphates d'argent à l'iodo retenue dans le cadre de ce travail de thèse.

Dans la suite de ce manuscrit, on étudiera dans un premier temps la limite d'incorporation des deux agents de réticulation choisis dans les verres de phosphates d'argent à l'iode. On évaluera ensuite leur impact sur les propriétés structurales de ces derniers. Enfin, on s'intéressera à leur effet sur la résistance à l'altération en milieu aqueux des verres obtenus, à la fois en eau pure et en eau du CO₂.

CHAPITRE II :
MICROSTRUCTURE ET STRUCTURE DES
VERRES DE PHOSPHATE D'ARGENT –
LIEN AVEC LES PROPRIETES
THERMIQUES

Dans ce chapitre on s'intéressera à la synthèse des verres étudiés et à leur caractérisation multi-échelle par diverses techniques d'analyses. Dans un premier temps, on exposera ainsi le choix des compositions verrières, reflet de la méthode expérimentale retenue et présentée précédemment, les protocoles de synthèses et les différentes techniques de caractérisation utilisées. Dans un second temps on s'intéressera à l'étude microstructurale des verres obtenus, à l'étude de leur structure et enfin à l'étude de leurs propriétés thermiques.

I. Méthode expérimentale

1. Compositions verrières

a) *Choix des compositions*

Suite à l'état de l'art présenté précédemment, trois oxydes ont été retenus pour tenter d'améliorer la durabilité chimique des verres de phosphate d'argent : MoO_3 , Bi_2O_3 et Nb_2O_5 . Il a été décidé que le molybdène serait substitué au phosphore à hauteur de 50 %, dans l'objectif de limiter le nombre de liaisons P-O-P, réputées plus sensibles à l'hydrolyse. Le bismuth et le niobium seront eux ajoutés en tant qu'agents de réticulation. Etant donné leur forte polarisabilité, on s'attend à ce qu'ils présentent des limites d'incorporation plus élevées que l'alumine dans les mêmes verres. Enfin, il a également été décidé de combiner la substitution du phosphore par du molybdène avec l'ajout d'un agent de réticulation afin d'essayer de maximiser les effets de ces oxydes sur la résistance à l'altération en milieu aqueux.

Des travaux précédents [LEM13] ont montré que le rapport $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ présentait une grande importance sur l'aptitude à la vitrification des verres de phosphates d'argent. Afin d'obtenir des verres homogènes sur une grande amplitude de teneurs en iode, il a ainsi été observé que les verres dont le rapport $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ est compris entre 1 et 1,66 étaient les plus intéressants. Ce sont donc ces verres qui ont été choisis dans le cadre de cette étude. Ces rapports peuvent également être reliés au rapport O/P qui, comme décrit dans le Chapitre 1 (cf. § III.1.b.), conditionne la longueur des chaînes de phosphates et donc leurs propriétés. Dans le cas présenté ici, on sera en présence de verres présentant des rapports O/P de 3 ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$, chaînes quasi infinies) et de 3,3 ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,66$, trimères).

Ces deux verres serviront donc de base pour l'ajout des oxydes sélectionnés. Concernant les agents de réticulation, la teneur minimum étudiée a été arbitrairement fixée à 2 %_{mol.} en oxyde dans le « verre de base » (i.e. sans AgI ni agent de réticulation). Puis, selon les limites d'incorporation observées, celle-ci sera augmentée dans un premier temps jusqu'à 3 %_{mol.}, puis 5 %_{mol.}. Concernant l'ajout de molybdène, il a été décidé arbitrairement que seul le verre de base présentant un rapport $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,66 serait étudié.

Selon la convention utilisée dans le domaine des verres nucléaires, les verres de base réticulés, mais sans AgI, seront appelés « frittes ». Cet abus de langage se justifie par l'analogie entre le procédé de vitrification présenté ci-après et celui utilisé pour le conditionnement des déchets de haute activité. En effet, dans ce dernier, l'additif de vitrification se présente sous la forme de paillettes de verre et est, en conséquence, appelé fritte. Pour obtenir des verres à l'iode, de l'iodure d'argent est ajouté à ces frittes selon un protocole qui sera décrit par la suite (cf. § I.2.b.). Des études préliminaires, présentées en Annexe 2, ont montré que la quantité d'iode ajoutée pouvait jouer à la fois sur la viscosité de la fonte verrière (appréciée qualitativement au moment de la coulée) mais également sur ses propriétés de durabilité chimique. Ainsi, lorsque la teneur en iode augmente, la viscosité à 650 °C du verre fondu diminue, permettant ainsi d'ajouter de l'iode dans des frittes très polymérisées (très visqueuses à cette température), et donc, potentiellement, conduisant à des verres à l'iode très durables. Cependant une augmentation trop importante de la teneur en iode entraîne également une augmentation de la vitesse d'altération initiale (V_0), et donc une moindre résistance à l'altération en milieu aqueux. Il est donc nécessaire d'atteindre un compromis entre ces deux points. Dans ce but, et afin de pouvoir comparer les verres obtenus entre eux, la teneur en iode dans les verres étudiés a été fixée à 12 %_{mass.}, quelle que soit la fritte utilisée. On rappellera que le cahier des charges proposé fixait un taux minimum de 5 %_{mass.} (cf. Chapitre 1), la teneur choisie ici est donc tout à fait réaliste.

b) Nomenclature

Afin de faciliter la discussion, une nomenclature particulière sera adoptée pour l'ensemble de ce manuscrit. Plusieurs points sont ainsi à retenir :

- Les verres ne seront pas désignés par leur ratio $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, mais par la forme cristalline équivalente à ce ratio, soit **AgPO₃** pour un ratio de 1 et **Ag₅P₃O₁₀** pour un ratio de 1,66.
- La teneur en agent de réticulation sera ensuite indiquée devant le nom de l'oxyde en question, tout en faisant abstraction de la composition exacte du reste du verre. Ainsi un verre de base « AgPO₃ » dans lequel on ajoutera 2 %_{mol.} de Nb₂O₅ sera noté **AgPO₃-2Nb₂O₅**, alors que la composition exacte serait 98AgPO₃-2Nb₂O₅.
- Dans le cas des verres au molybdène, pour faciliter la lecture, on ne notera pas le nombre d'oxygènes. La fritte correspondant au verre de base « Ag₅P₃O₁₀ » sera donc notée **Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}**. On n'oubliera cependant pas que l'oxyde de molybdène MoO₃ présentant un nombre d'oxygènes différent de P₂O₅, l'équilibre en oxygène ne sera pas de 10 comme dans Ag₅P₃O₁₀, mais de 10,75, soit une écriture formelle Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}O_{10,75}.
- L'inclusion d'un agent de réticulation dans les frittes molybdiques sera notée de la même façon que dans une fritte purement phosphatique, soit **Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb₂O₅** pour un ajout de x %_{mol.} de Nb₂O₅.

- L'iodure d'argent étant toujours ajouté à teneur égale (12 %_{mass.}), celle-ci ne sera pas rappelée dans la nomenclature. La présence d'iode dans les verres sera simplement indiquée par l'addition de « AgI » devant le nom du verre (ex : **AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅**). On se souviendra cependant qu'après ajout d'iode, la teneur en agent de réticulation ne sera plus strictement la même. La teneur indiquée dans le nom du verre à l'iode n'est donc pas la teneur effective dans le verre, mais plutôt un rappel de la teneur dans la fritte.

Le détail des verres synthétisés et leurs compositions exactes sont disponibles en Annexe 3.

2. Protocoles de synthèse

a) *Choix des précurseurs*

L'élaboration des verres sélectionnés a été réalisée à partir de précurseurs sous forme de poudres d'oxydes et d'iodures. Des réactifs commerciaux ont été utilisés pour AgI (Alfa Aesar, 99,9 %), Ag₂O (AgNO₃, Alfa Aesar, 99,9 %), P₂O₅ ((NH₄)₂HPO₄, Prolabo, 97,5 %), Nb₂O₅ (Alfa Aesar, 99,5 %), Bi₂O₃ (Aldrich, 99,9 %) et MoO₃ (Alfa Aesar, 99,95 %).

b) *Une élaboration en deux étapes*

Deux étapes ont été nécessaires à l'élaboration des verres. En effet, l'utilisation d'un agent réticulant nécessite une élaboration à une température trop élevée pour garantir l'incorporation simultanée d'iode sans volatilisation. Une fritte, contenant tous les précurseurs sauf l'iodure d'argent, est donc réalisée à haute température avant d'être broyée et mélangée à AgI pour un cycle thermique à plus basse température. Ce protocole de synthèse est à l'image de ce qui pourrait être envisagé à l'échelle d'un procédé industriel, par analogie avec la vitrification des solutions de produits de fission de haute activité.

Le premier cycle thermique permettant l'élaboration de la fritte est présenté Figure 2.1. Le mélange de précurseurs est placé dans un creuset en Pt/Au et chauffé jusqu'à 600 °C à une vitesse de 1 °C/min. Cette température est maintenue pendant trois heures, pour permettre l'élimination des groupements nitrate, hydroxyl et ammonium. Le mélange est ensuite porté à 900 °C pendant une heure. Le mélange en fusion obtenu est alors sorti à chaud et coulé sur une plaque en laiton. Pour obtenir un refroidissement le plus rapide possible, et ainsi limiter le phénomène de dévitrification, la fritte est étalée sur la plaque à l'aide d'un pilon en laiton.

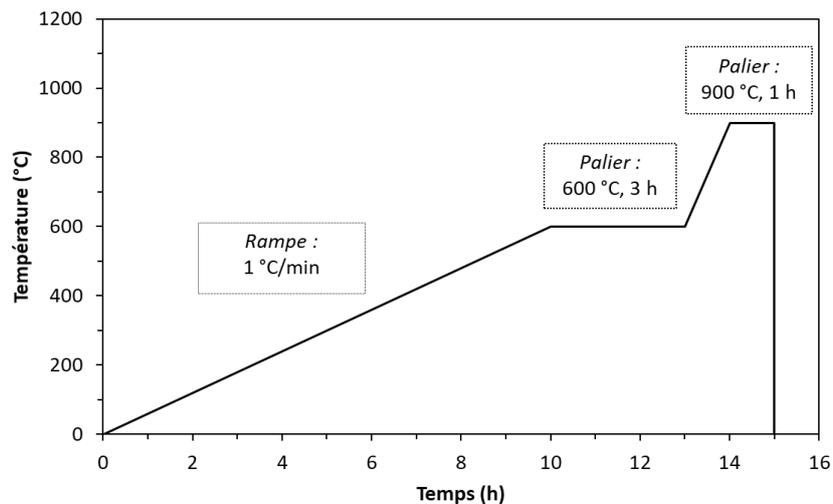


Figure 2.1. Cycle thermique appliqué à l'élaboration des frites.

Le second cycle thermique permet d'ajouter l'iode à la fritte précédemment élaborée. Le mélange de la fritte broyée et de AgI est placé dans un creuset en Pt/Au et introduit dans un four à 650 °C (soit à une température inférieure au début de la volatilisation de l'iode). Il est maintenu à cette température pendant une heure avant d'être sorti à chaud et coulé sur une plaque en laiton et étalé à l'aide d'un pilon, de la même façon que la fritte.

3. Caractérisation des verres élaborés

a) Etude microstructurale

La première étape après synthèse est l'étude microstructurale des verres élaborés. Dans un premier temps, une vérification de la composition est réalisée par analyse EDS (Energy Dispersion Spectroscopy). Celle-ci permet de s'assurer que le verre présente la composition attendue, et notamment que l'ajout d'iode s'est bien fait sans volatilisation.

Une fois la composition des verres confirmée, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) et des observations par MEB sont réalisées. Ces deux analyses permettent de s'assurer que les verres obtenus sont homogènes et permettent notamment de déterminer les limites d'incorporation des agents de réticulation. En effet, on considère que la limite d'incorporation d'un agent de réticulation dans un verre de phosphate d'argent est atteinte à partir du moment où des cristallisations contenant cet agent sont détectées soit en DRX soit au cours des observations MEB.

On notera que l'aspect visuel de ces verres ne sera pas discuté. En effet, bien que l'opalescence soit de manière générale un bon indice de la présence de cristallisations, les frites et verres élaborés dans le cadre de cette étude sont tous transparents, qu'ils soient partiellement

crystallisés ou non. Ceci peut s'expliquer par des faibles taux de cristaux dans les matériaux étudiés. De plus, le refroidissement par étalement au pilon entraîne des différences chromatiques dans une même teinte qui ne sont pas à associer à une inhomogénéité dans la composition mais plutôt à des différences d'épaisseur de la galette de verre.

Les analyses EDS et les observations MEB ont été réalisées sur échantillons polis (morceaux de verre enrobés dans une résine epoxy puis polis) à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) *Zeiss SupraTM 55 SEM* opérant à 15 kV et équipé d'un détecteur EDS de type Bruker AXS X-Flash Detector 4010. Un standard de cuivre est utilisé pour la calibration du détecteur et une bibliothèque de standards réels a été construite pour les besoins de quantification. Les images MEB ont toutes été acquises en mode électrons rétrodiffusés (BSE). Les analyses DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Panalytical X'Pert MPD Pro en configuration Bragg-Brentano (θ - θ) équipé d'une anode en cuivre ($K\alpha$ (Cu) $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40kV, 40 mA). Les mesures ont été effectuées dans la gamme 10 - 90° avec un pas de $0,0017^\circ$.

b) Structure

L'effet des agents de réticulation sur la structure des verres est ensuite investigué. A cette étape, on cherche notamment à déterminer si ces derniers jouent bien leur rôle de réticulant en créant de nouvelles liaisons dans le réseau vitreux tout en augmentant le degré de polymérisation des verres. La technique principale de caractérisation utilisée est la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, et en particulier la RMN du phosphore (^{31}P). Les spectres RMN ont été acquis sur un spectromètre Bruker DSX 400 équipé d'un aimant de 9,4 T (400 MHz), opérant à une fréquence de Larmor de 162 MHz, à l'aide d'un rotor en ZrO_2 de 4 mm tournant à une vitesse de 12,5 kHz. Pour chaque spectre présenté, 8 scans ont été réalisés avec un temps de relaxation de 120 s (mesuré comme étant suffisant pour être quantitatif), une impulsion de 2,5 μs et un angle de pulse de $\pi/2$. Les déplacements chimiques du phosphore (^{31}P) sont donnés relativement à une solution de référence composée à 85 % de H_3PO_4 . Afin de déterminer quantitativement les différentes proportions d'unités Q^n , les résultats ont été traités à l'aide du logiciel DMFIT [MAS02] et les proportions déterminées par intégration des pics. Les incertitudes pour ce type de détermination sont généralement de l'ordre de 5 %.

Des informations supplémentaires sur la structure des verres, et notamment sur l'environnement de l'iode ont également été obtenues par spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Pour certains verres, des spectres d'absorption aux seuils K de l'iode ont ainsi été acquis sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL (Saclay, France). L'énergie du faisceau de rayons X a été sélectionnée à l'aide d'un monochromateur constitué d'un double cristal de silicium (2 2 0). La calibration du monochromateur a été réalisée à partir d'une feuille d'argent. Les mesures ont été réalisées à 77 K en transmission entre 32800 et 34700 eV avec un pas de

20 eV et une durée de pas fixée à 0,08 s. Selon les échantillons, entre 30 et 50 scans ont été enregistrés et moyennés. Les spectres obtenus ont ensuite été traités avec le logiciel ATHENA [RAV05]. Les courbes $\chi(k)$ du domaine EXAFS ont été pondérées par un facteur k^2 afin d'augmenter les oscillations à forte valeur de k . Une transformée de Fourier a ensuite été appliquée pour passer de l'espace « k » à l'espace des distances. Cette opération a été effectuée sur la gamme des k de 3 à 10 \AA^{-1} . Le module de la transformée de Fourier obtenue, appelé également distribution radiale, est constitué d'un ensemble de signaux correspondants aux différentes sphères de coordinence. La fonction de distribution radiale a ensuite été simulée avec le logiciel ARTEMIS [RAV05] sur un intervalle restreint compris en 1,5 et 6 \AA^{-1} . Les chemins de diffusion ont été calculés à partir de la structure cristallographique d'une référence cristalline (AgI), et seuls les chemins directs (diffusion simple) ont été pris en compte pour la simulation, les autres présentant des contributions relatives jugées négligeables. Le facteur d'amplitude S_0^2 a été fixé à 0,9 pour tous les échantillons, comme il est d'usage pour ce type de matériau.

Enfin, on s'est également intéressé à la coordinence des deux agents de réticulation (Bi et Nb) dans les verres synthétisés. La coordinence du bismuth a été étudiée par spectroscopie d'absorption X, sur la région XANES. Les données ont été acquises sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL (Saclay, France). Les mesures ont été réalisées à 77 K en transmission entre 13100 et 14943 eV avec un pas de 20 eV et une durée de pas fixée à 0,08 s. Selon les échantillons, entre 20 et 60 scans ont été enregistrés et moyennés. Les spectres obtenus ont ensuite été traités avec le logiciel ATHENA [RAV05]. La coordinence du niobium a été étudiée par spectroscopie Raman et micro-Raman. Les spectres Raman des verres du système AgPO_3 ont été enregistrés à température ambiante avec une source d'excitation laser de longueur d'onde 647,1 nm. Afin d'éviter de dégrader le matériau, les mesures ont été réalisées avec une puissance de laser très faible (de 3 à 4 mW sur l'échantillon). Les spectres ont été acquis pendant quelques secondes chacun et accumulés 4 fois. Sur la gamme 400-1300 cm^{-1} , la résolution spectrale est d'environ 0,5 cm^{-1} . Les spectres micro-Raman des verres du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ont été enregistrés à température ambiante avec une source d'excitation laser de longueur d'onde 532 nm, en géométrie rétrodiffusée. Afin d'éviter de dégrader le matériau, les mesures ont également été réalisées avec une puissance de laser faible (<10 mW). Les spectres ont été acquis pendant quelques secondes chacun et accumulés 5 fois. La résolution spectrale obtenue est d'environ 1 cm^{-1} .

c) Propriétés thermiques

On cherche ici principalement à déterminer l'effet des agents de réticulation sur la température de transition vitreuse (T_g) des verres, mais aussi sur leur stabilité thermique. La température de transition vitreuse est en effet souvent retenue en première approche comme un

reflet de l'état de polymérisation du réseau vitreux, lequel peut, dans une certaine mesure, être relié à la durabilité chimique. On estime ainsi que pour une série de verres de la même « famille », un verre présentant une T_g plus élevée sera plus durable (car plus polymérisé).

Pour cela, nous avons utilisé l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les températures caractéristiques d'un verre par DSC. Dans le cadre de cette étude, les températures de transition vitreuse et de cristallisation (T_x) seront déterminées comme décrit sur la Figure 2.2 : la T_g et la T_x sont ainsi définies comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion.

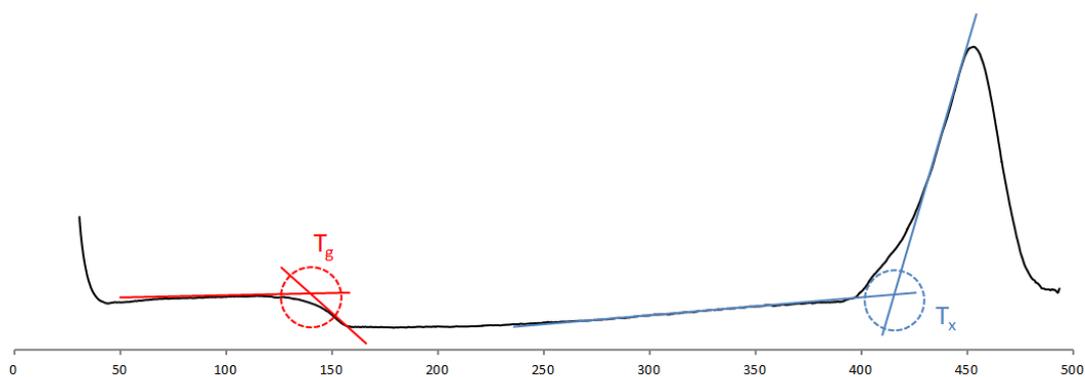


Figure 2.2. Détermination des températures caractéristiques par DSC.

On pourra ensuite calculer le rapport $(T_x - T_g)/T_x$ qui est souvent retenu comme représentatif de la stabilité thermique des verres [LU02]. En effet on considère que plus ce rapport est proche de 1, plus le verre est stable thermiquement, à savoir qu'il aura une moindre tendance à la dévitrification.

4. Conclusion

La Figure 2.3 présente un schéma récapitulatif de la méthode expérimentale appliquée à cette étude. Dans la suite de ce chapitre, on détaillera et on discutera de l'ensemble des résultats obtenus, à l'exception de tout ce qui concerne l'étude de l'altération en milieu aqueux, qui fera l'objet d'un chapitre spécifique (cf. Chapitre 3).

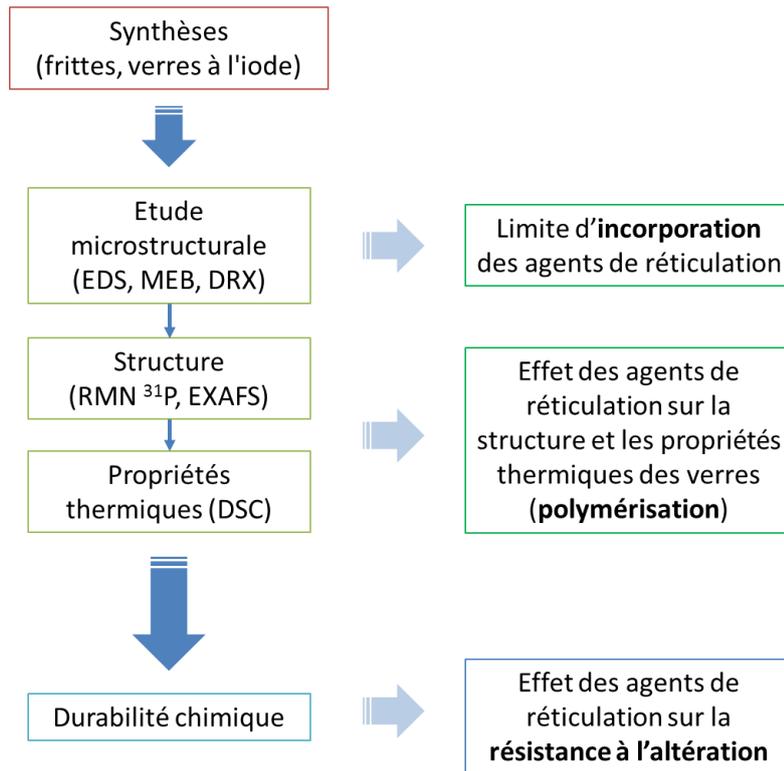


Figure 2.3. Schéma récapitulant la démarche expérimentale appliquée au cours de cette étude.

II. Etude microstructurale

Note : Les compositions expérimentales détaillées des verres élaborés sont présentées dans l'Annexe 3.

1. Effet de l'ajout d'un agent de réticulation sur la microstructure des systèmes sans iode

a) Cas des systèmes purement phosphatiques

Les images MEB des frittés du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$, prises en mode BSE, sont visibles Figure 2.4, tandis que les diffractogrammes associés sont présentés Figure 2.5. Les observations MEB montrent que les frittés sont parfaitement homogènes. De plus, les diffractogrammes sont caractéristiques de matériaux amorphes, sans pic associé à d'éventuelles cristallisations. En l'absence d'iode, on peut donc conclure que la limite d'incorporation de l'oxyde de niobium dans le système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ est supérieure à 5 %_{mol.}.

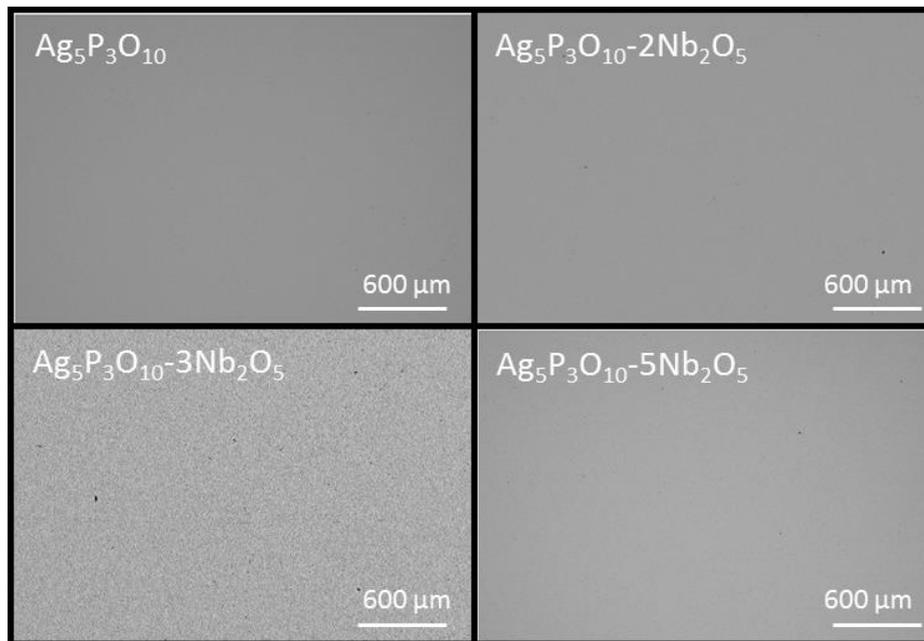


Figure 2.4. Micrographies MEB (mode BSE) des frittés du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$.

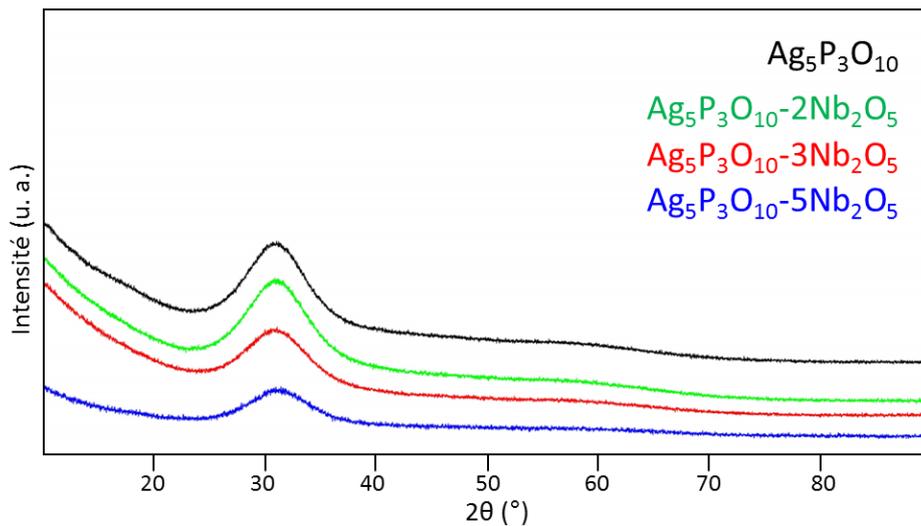


Figure 2.5. Diffractogrammes des frites du système $Ag_5P_3O_{10-x}Nb_2O_5$.

Les résultats d'observations MEB et d'analyses DRX des frites des systèmes $AgPO_3-xNb_2O_5$, $Ag_5P_3O_{10-x}Bi_2O_3$ et $AgPO_3-xBi_2O_3$ sont reportés en Annexe 4. Comme pour le cas du système $Ag_5P_3O_{10-x}Nb_2O_5$, ils sont tous caractéristiques de matériaux parfaitement homogènes et amorphes. On peut donc conclure que les deux agents de réticulation étudiés (Nb_2O_5 et Bi_2O_3) sont incorporables dans des frites purement phosphatiques, aux teneurs étudiées.

b) Ces des systèmes phospho-molybdiques

Les images MEB de la fritte $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$, prises en mode BSE, sont visibles Figure 2.6, tandis que le diffractogramme associé est présenté Figure 2.7. Les observations MEB montrent que la fritte est très cristallisée, les cristallisations présentées étant visibles sur l'ensemble de l'échantillon. Compte tenu de la très petite taille de ces cristallisations, celles-ci n'ont pas pu être caractérisées plus précisément à l'aide du MEB. En effet, elles présentent un diamètre moyen de l'ordre du micromètre. Or, à partir de l'énergie du faisceau incident et de la densité du matériau étudié, on peut calculer la profondeur maximale de pénétration du faisceau [GOL75], de l'ordre de $2\ \mu m$. Les cristallisations ne peuvent donc pas être analysées de manière spécifique par cette méthode. Concernant les analyses DRX, alors qu'un seul contraste chimique est visible lors des observations MEB, les résultats montrent cependant que deux phases cristallines peuvent être trouvées dans ce matériau : Ag_3PO_4 (ICDD-card 00-006-0505) et Ag_2MoO_4 (ICDD-card 00-008-0473). Il est possible que l'une de ces deux phases soit présente en moins grande quantité, d'où son absence lors des observations microscopiques. On peut donc conclure qu'en l'état, la substitution de 50 % des atomes de phosphore par des atomes de molybdène dans le système $Ag_5P_3O_{10}$ ne donne pas une fritte homogène.

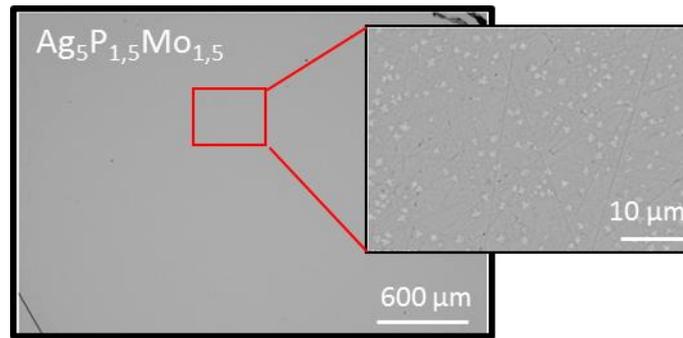


Figure 2.6. Micrographie MEB (mode BSE) de la fritte $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$.

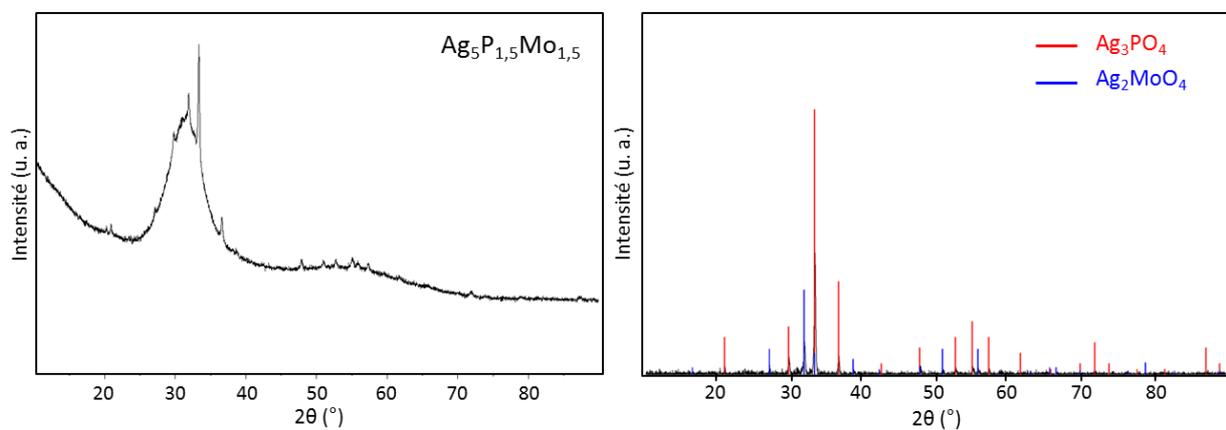


Figure 2.7. Diffractogramme (gauche) et identification des phases cristallines (droite ; diffractogramme soustrait du bruit de fond) de la fritte $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$.

Les images MEB des frites du système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5-x}Nb_2O_5$, prises en mode BSE, sont visibles Figure 2.8, tandis que les diffractogrammes associés sont présentés Figure 2.9. On peut ainsi constater qu'en ajoutant de l'oxyde de niobium, on obtient des frites parfaitement homogènes, comme le montrent les observations MEB et les analyses DRX. Le niobium semble donc avoir un effet positif et limiter la cristallisation du système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$.

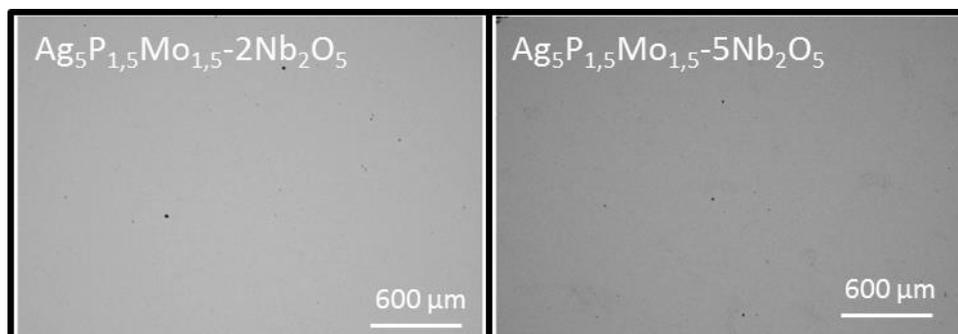


Figure 2.8. Micrographies MEB (mode BSE) des frites du système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5-x}Nb_2O_5$.

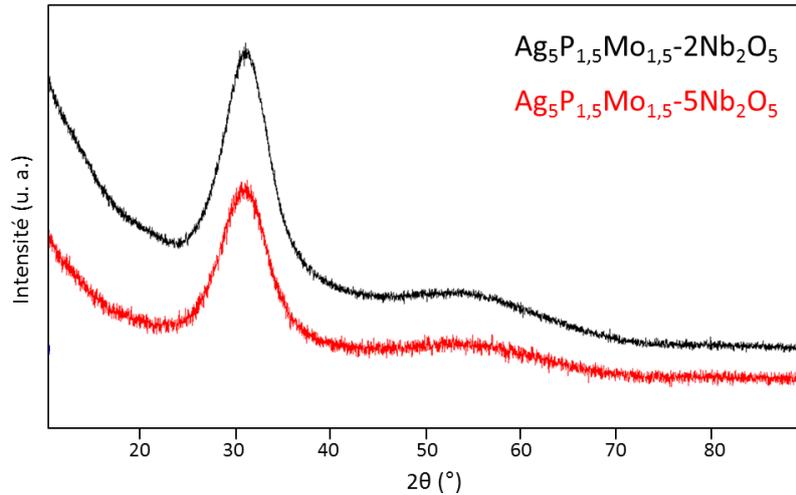


Figure 2.9. Diffractogrammes des frittés du système $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Les images MEB de la fritte $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-2\text{Bi}_2\text{O}_3$, prises en mode BSE, sont visibles Figure 2.10. On peut encore une fois observer de nombreuses cristallisations de petite taille, réparties sur l'ensemble de l'échantillon. Une cartographie élémentaire de ces dernières (Figure 2.11) montre qu'elles sont plus riches en argent que le reste de la matrice vitreuse, et plus pauvres en bismuth et molybdène. Compte tenu de leur petite taille et pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, elles n'ont cependant pas pu être analysées par EDS.

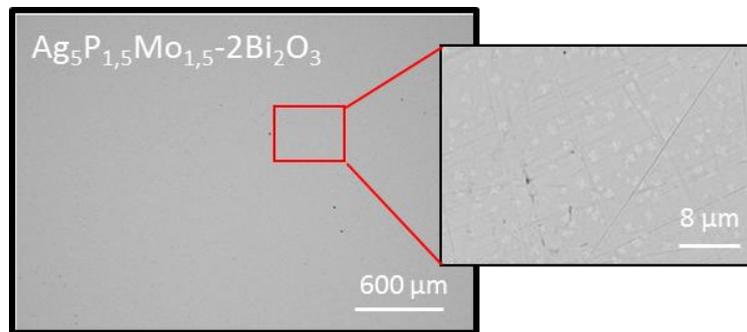


Figure 2.10. Micrographies MEB (mode BSE) de la fritte $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

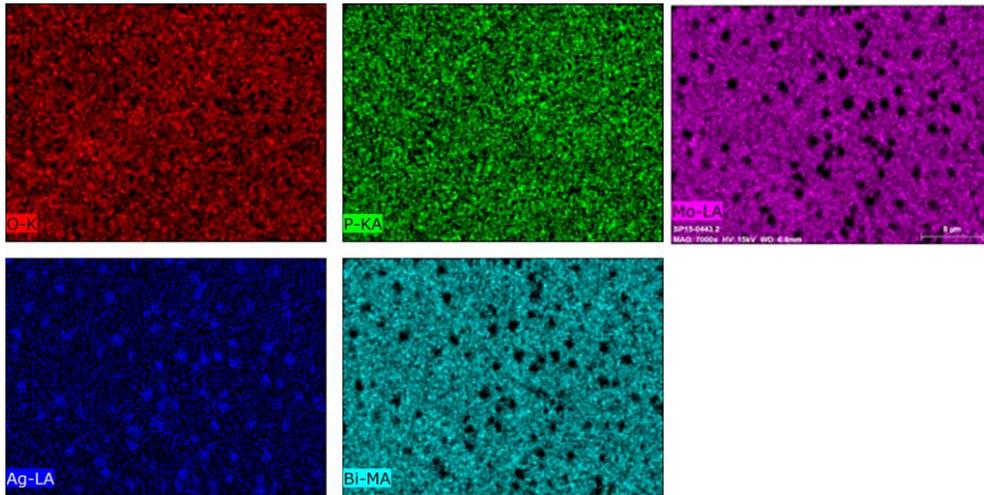


Figure 2.11. Cartographie élémentaire des cristallisations observées dans la fritte $Ag_5P_{1.5}Mo_{1.5}-2Bi_2O_3$.

Le diffractogramme de cette fritte est présenté Figure 2.12. Comme dans le cas de la fritte $Ag_5P_{1.5}Mo_{1.5}$ seule, Ag_3PO_4 a pu être identifié. Une deuxième phase, différente de Ag_2MoO_4 (présente dans la fritte $Ag_5P_{1.5}Mo_{1.5}$ seule), n'a cependant pas pu être identifiée sur la base de ce diffractogramme. Compte tenu de la faible intensité des pics observés, il est possible que cette phase soit présente en trop faible proportion pour apparaître clairement et être formellement identifiée. De manière générale, dans ce cas, il semblerait que l'oxyde de bismuth n'ait pas le même effet que l'oxyde de niobium sur la limitation de la cristallisation.

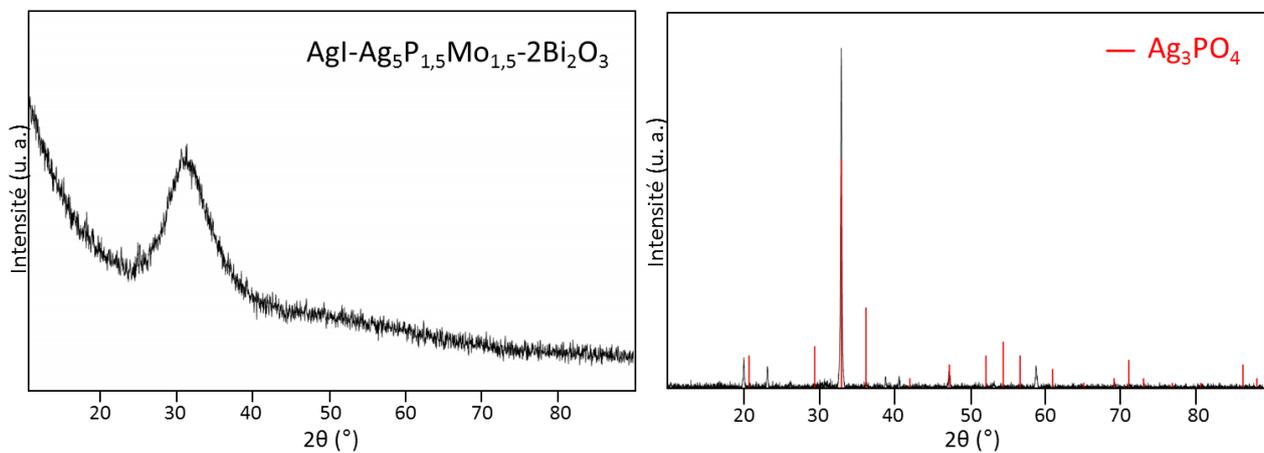


Figure 2.12. Diffractogramme (gauche) et identification des phases cristallines (droite ; diffractogramme soustrait du bruit de fond) de la fritte $Ag_5P_{1.5}Mo_{1.5}-2Bi_2O_3$.

2. Effet de l'ajout d'un agent de réticulation sur la microstructure des systèmes avec iode

a) Validation du protocole de synthèse

Avant de s'intéresser à l'incorporation des agents de réticulation en présence d'iode, il est nécessaire de vérifier que le protocole de synthèse choisi (synthèse en deux étapes) est bien adapté, et que l'ajout d'iode se fait bien sans volatilisation de ce dernier. On présente ainsi dans le Tableau 3.1 les compositions théoriques et expérimentales (obtenues par analyse EDS) du verre AgI-AgPO₃. On constate que l'intégralité de l'iode introduit est présent dans le verre, il n'y a donc pas de volatilisation lors du procédé d'élaboration.

Echantillon	Composition théorique (% mol)			Composition théorique (% mass) (expérimentale)			
	AgI	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	I (± 1)	Ag (± 1)	P (± 1)	O (± 1)
AgI-AgPO ₃	18,5	40,7	40,7	12,0 (12,4)	55,1 (55,8)	12,9 (12,1)	20,0 (19,7)

Tableau 3.1. Composition théorie et expérimentale (déterminée par EDS) du verre AgI-AgPO₃.

L'ensemble des compositions expérimentales obtenues par analyse EDS est disponible en Annexe 3. Ces résultats confirment l'absence de volatilisation de l'iode lors de la seconde étape du protocole de synthèse. On peut donc valider le choix de ce protocole en deux étapes pour obtenir des verres de phosphate d'argent à l'iode.

b) Effet de Nb₂O₅ sur la microstructure des verres à l'iode

i. Système AgI-Ag₅P₃O₁₀

Les images MEB des verres du système **AgI-Ag₅P₃O₁₀-xNb₂O₅**, prises en mode BSE, sont visibles Figure 2.13, tandis que les diffractogrammes associés sont présentés Figure 2.14. On pourra remarquer qu'aucune image MEB ni aucun diffractogramme n'est présenté pour le verre AgI-Ag₅P₃O₁₀-5Nb₂O₅. En effet, lors de son élaboration, celui-ci s'est révélé extrêmement visqueux et n'as pas pu être coulé, toute la matière restant au fond du creuset. En l'absence de verre à caractériser, cette composition n'a pas fait l'objet de plus d'étude. La limite d'incorporation mise en évidence ici relève donc plutôt de l'ordre d'une limitation technologique (température d'élaboration trop basse pour obtenir un verre assez fluide) que de l'apparition de cristallisations dans le verre. On ne fera cependant pas plus de distinction entre ces deux types de limites dans la suite de ces travaux. Il est à noter qu'en raison du risque de volatilisation de l'iode au-dessus de 650 °C, il n'a pas été procédé à des tests d'élaboration à des températures plus élevées.

Concernant les compositions à plus basses teneurs en niobium, les observations MEB montrent que les verres sont parfaitement homogènes. De plus, les diffractogrammes sont caractéristiques de matériaux amorphes. Pour la teneur en iode considérée, on peut donc conclure que la limite d'incorporation de Nb_2O_5 dans le système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ se situe à 2,4 % mol. (teneur initiale dans la fritte : 3 % mol.).

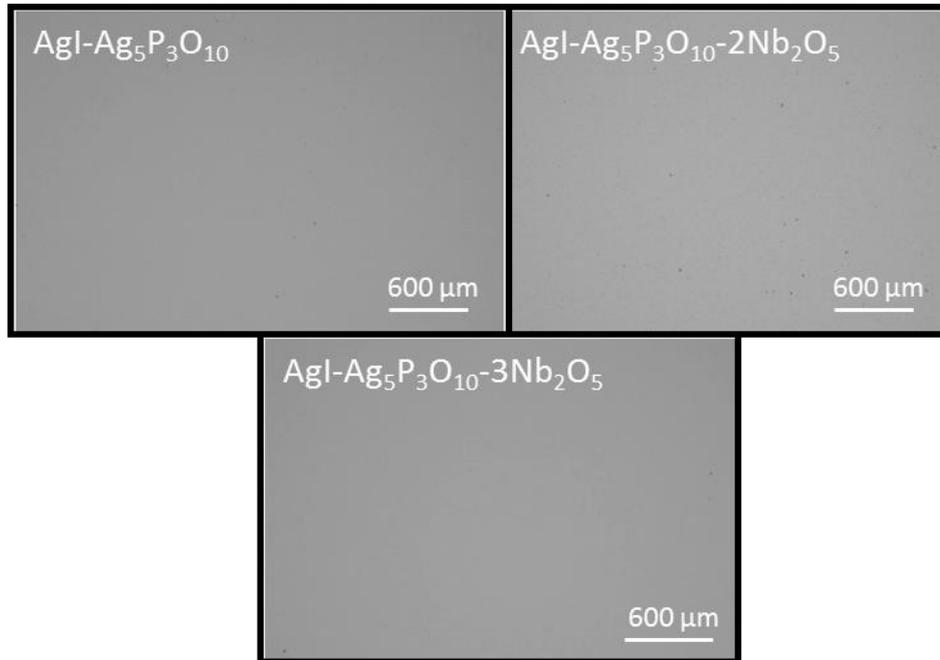


Figure 2.13. Micrographies MEB (mode BSE) des verres du système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$.

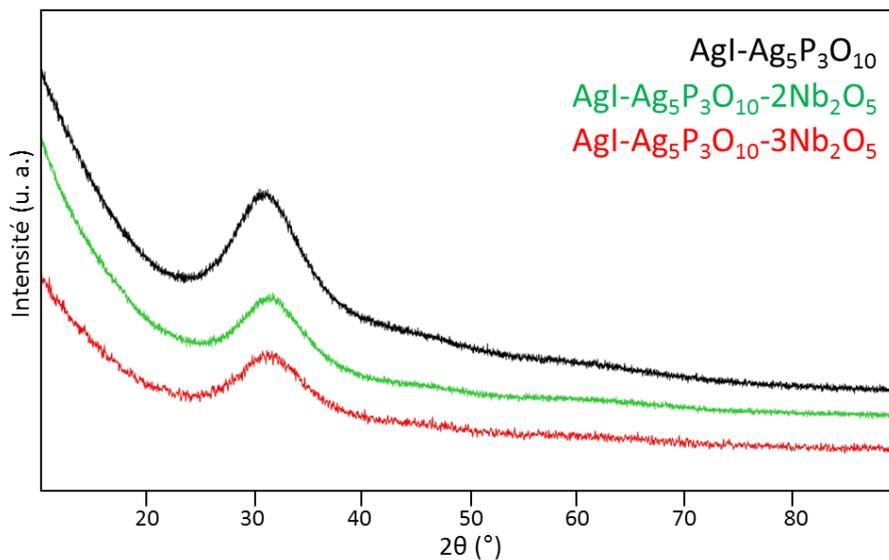
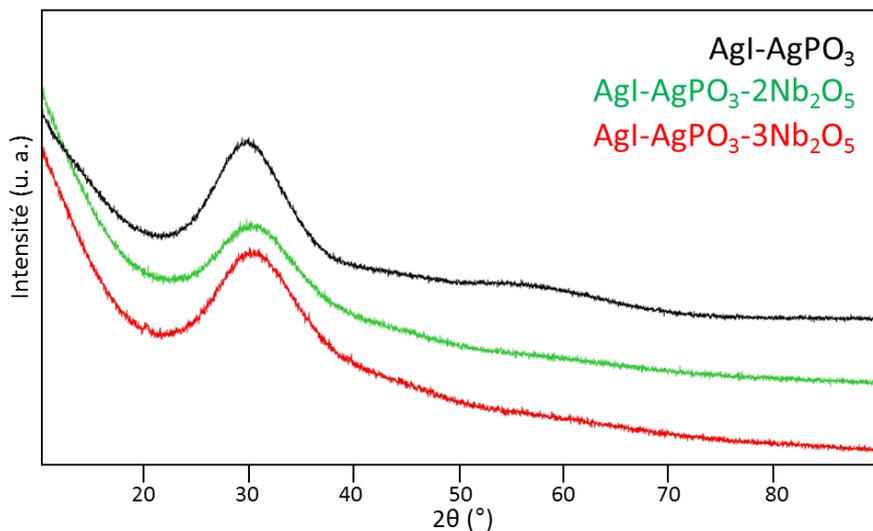


Figure 2.14. Diffractogrammes des verres du système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$.

ii. *Système AgI-AgPO₃*

Les diffractogrammes des verres du système **AgI-AgPO₃-xNb₂O₅** sont présentés Figure 2.15. Ceux-ci sont tous les trois caractéristiques de matériaux amorphes. Les observations MEB, visibles Figure 2.16, montrent cependant que bien que les verres AgI-AgPO₃ et AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅ soient parfaitement homogènes, le verre AgI-AgPO₃-3Nb₂O₅ présente, lui, des cristallisations. Ces dernières ne sont pas observées en grande quantité, ce qui peut expliquer qu'elles n'aient pas été détectées en DRX. De plus, elles ne sont pas stables sous le faisceau électronique, rendant leur caractérisation par EDS impossible. Une cartographie élémentaire a cependant pu être réalisée (Figure 2.17) et montre qu'elles sont plus riches en niobium que le reste de la matrice vitreuse et plus pauvres en argent et en iode. On peut donc en déduire que ce sont des cristallisations de type niobiophosphate. Ces cristallisations contenant l'agent de réticulation étudié, on peut en conclure que la limite d'incorporation de Nb₂O₅ dans le système AgI-AgPO₃ est dépassée pour cette teneur en niobium.



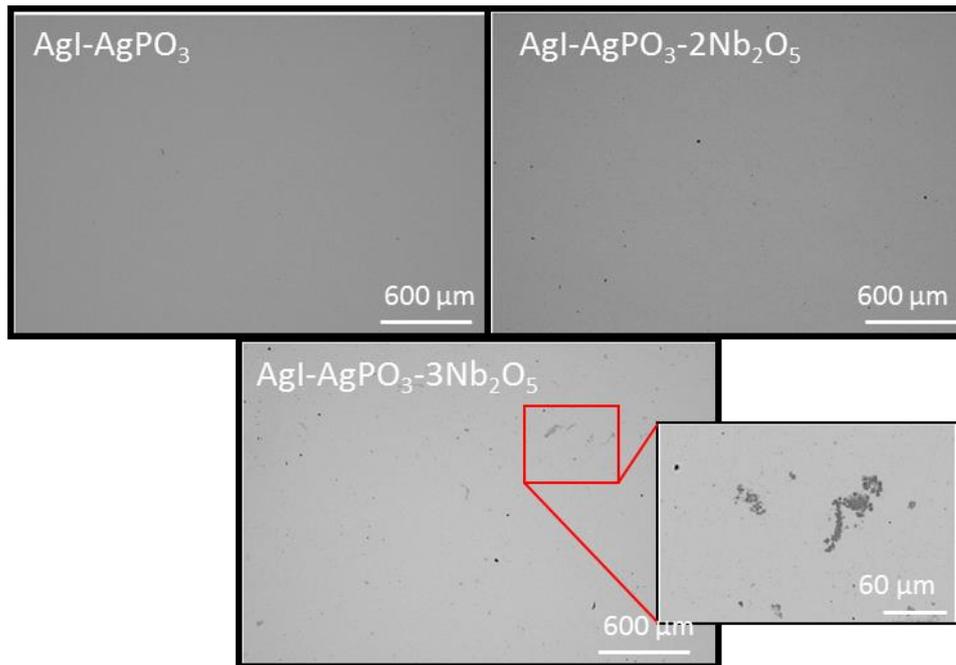


Figure 2.16. Micrographies MEB (mode BSE) des verres du système $\text{AgI-AgPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

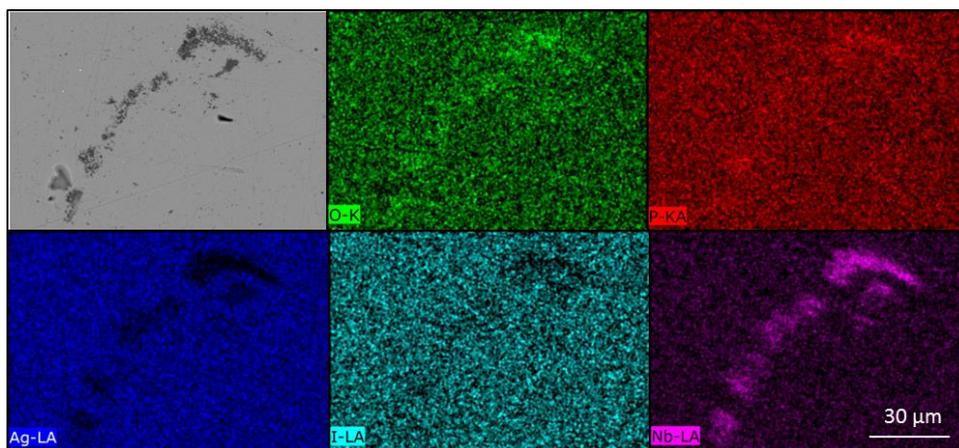


Figure 2.17. Cartographie élémentaire des cristallisations observées dans le verre $\text{AgI-AgPO}_3-3\text{Nb}_2\text{O}_5$.

c) Effet de Bi_2O_3 sur la microstructure des verres à l'iode

i. Système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Le diffractogramme du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-2\text{Bi}_2\text{O}_3$ est présenté Figure 2.19. Celui-ci est caractéristique d'un matériau amorphe. Les images MEB présentées Figure 2.19 montrent cependant que celui-ci contient des cristallisations. Ces dernières ont pu faire l'objet d'une caractérisation par cartographie élémentaire (Figure 2.20) et d'une quantification par EDS (Tableau 2.1), qui nous permettent toutes deux de conclure que nous sommes en présence de

BiPO₄. En définitive, on peut donc dire que dès 1,6 %_{mol.} en Bi₂O₃ (2 %_{mol.} dans la fritte initiale), la limite d'incorporation du bismuth dans le système AgI-Ag₅P₃O₁₀ est dépassée.

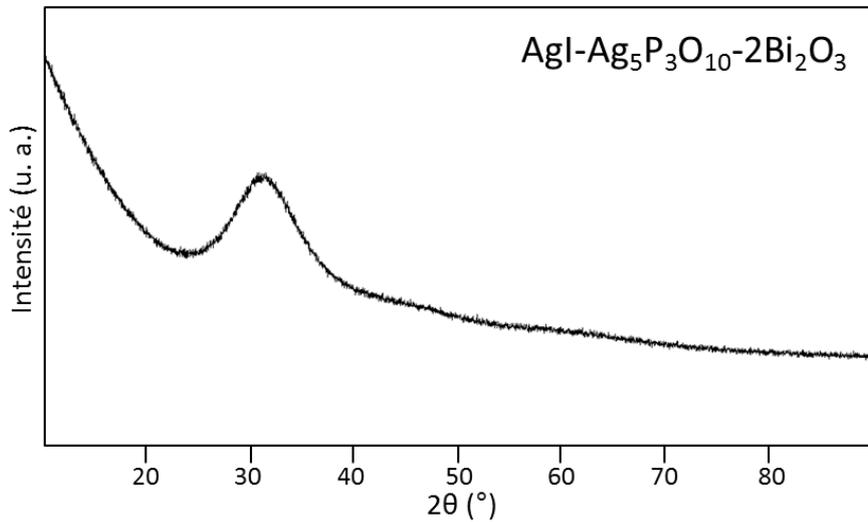


Figure 2.18. Diffractogramme du verre AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Bi₂O₃.

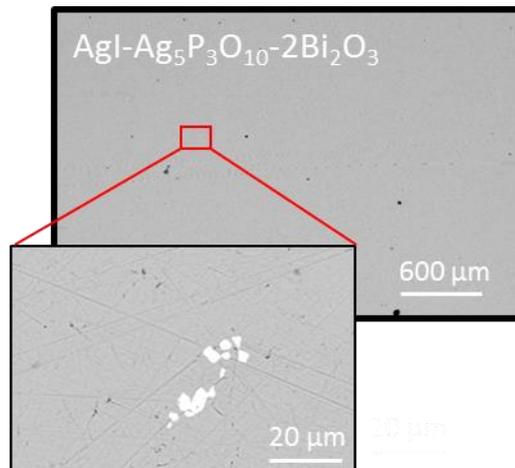


Figure 2.19. Micrographies MEB (mode BSE) du verre AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Bi₂O₃.

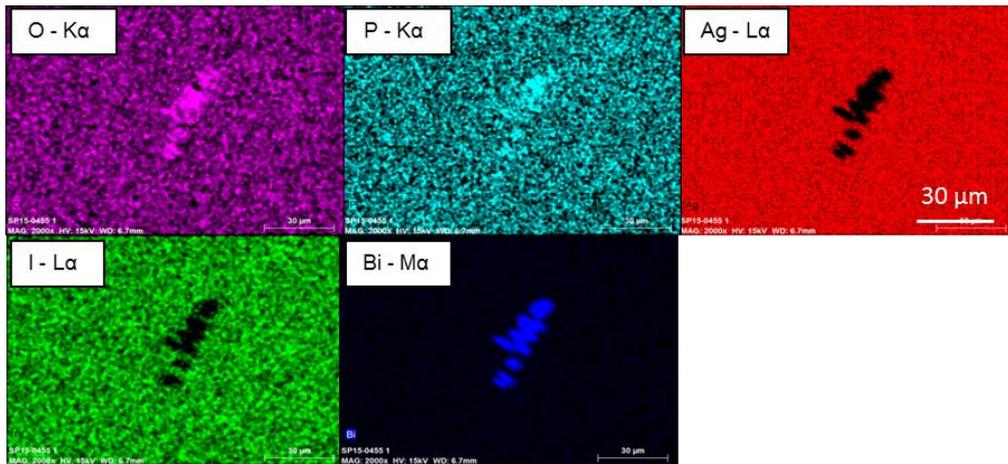


Figure 2.20. Cartographie élémentaire des cristallisations observées dans le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

% at	Bi	O	P	Ag
Cristallisations	16,2	66,5	16,8	0,5
BiPO_4	16,66	66,66	16,66	0

Tableau 2.1. Quantification (atomique) des cristallisations observées dans le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

ii. Système AgI-AgPO_3

Les diffractogrammes des verres du système $\text{AgI-AgPO}_3\text{-xBi}_2\text{O}_3$ sont présentés Figure 2.21. Ceux-ci sont caractéristiques de matériaux vitreux. Les observations MEB, visibles Figure 2.22, montrent cependant que bien que les verres $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}3\text{Bi}_2\text{O}_3$ soient parfaitement homogènes, le verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$ contient, lui, des cristallisations. Comme précédemment, ces dernières ont pu être identifiées comme étant de type BiPO_4 (cf. Annexe 4). On peut donc dire qu'à la teneur en iode considérée, la limite d'incorporation de Bi_2O_3 dans le système AgI-AgPO_3 se situe à 2,4 %_{mol.} (3 %_{mol.} dans la fritte initiale).

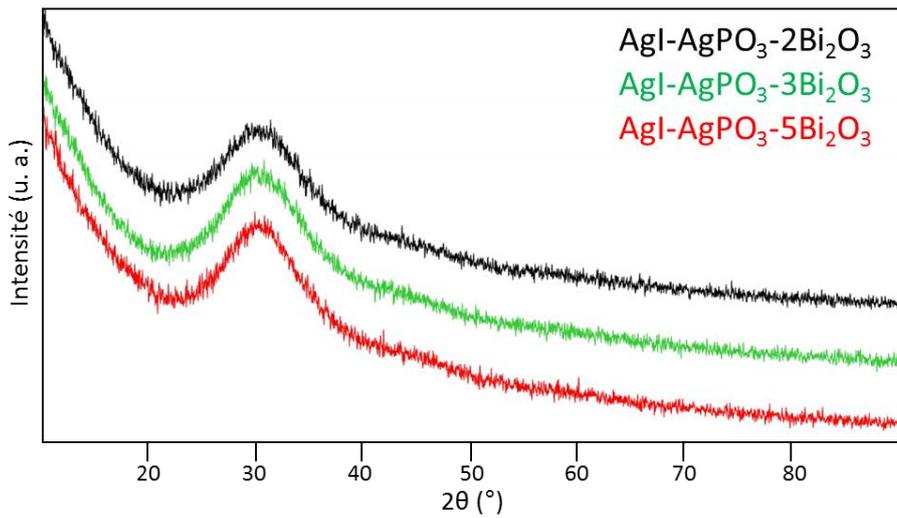


Figure 2.21. Diffractogrammes des verres du système $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3$.

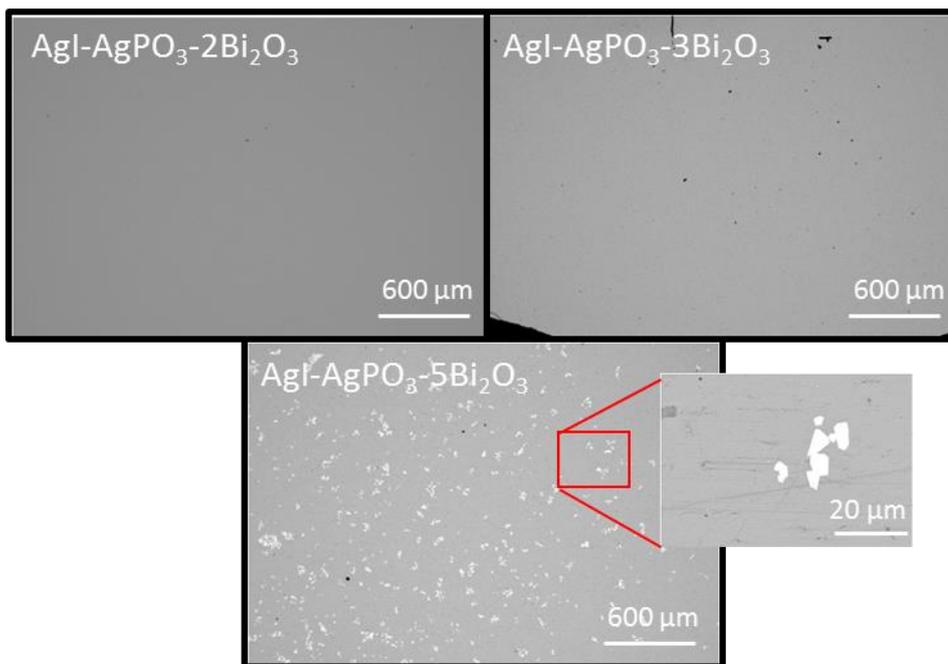


Figure 2.22. Micrographies MEB (mode BSE) des verres du système $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3$.

d) Effet de la substitution P:Mo sur la microstructure des verres à l'iode

L'image MEB et le diffractogramme du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ sont présentés respectivement Figure 2.23 et Figure 2.24. Tous les deux montrent que le verre est parfaitement homogène et amorphe. On se souviendra cependant que la fritte correspondante était fortement cristallisée (cf. § II.1.b.) et présentait des cristallisations de type Ag_3PO_4 et Ag_2MoO_4 . Alors que dans les frites homogènes contenant un agent de réticulation (Bi ou Nb), l'ajout d'iode peut

entraîner le rejet de cet agent de la matrice pour former des cristallisations (BiPO₄ ou niobiophosphate), on constate ici que l'ajout d'iode joue en sens inverse et favorise l'obtention d'un verre homogène. On peut donc conclure qu'en présence d'iode, à cette teneur, la substitution de 50 % des atomes de phosphore par des atomes de molybdène dans le système AgI-Ag₅P₃O₁₀ donne bien un verre homogène.

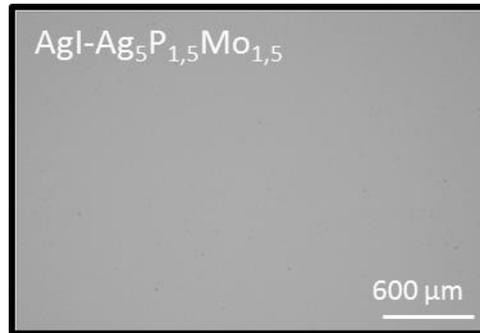


Figure 2.23. Micrographies MEB (mode BSE) du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}.

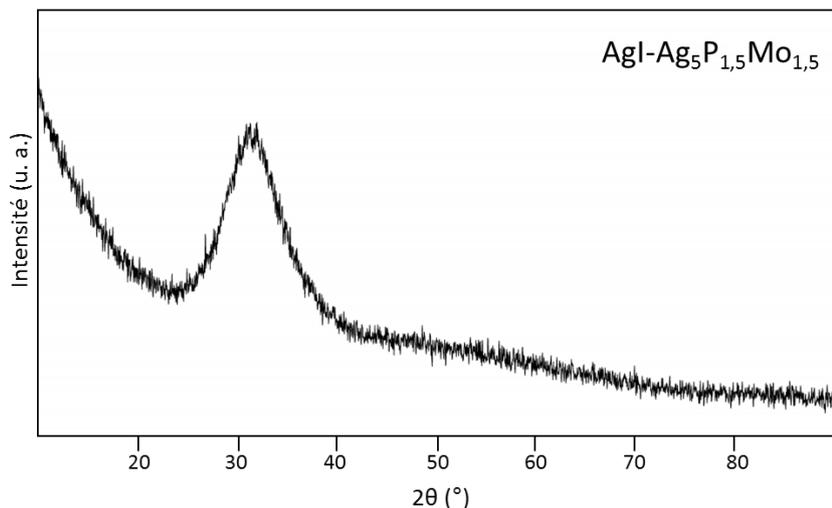
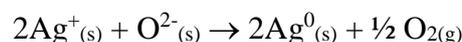


Figure 2.24. Diffractogramme du verre Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}.

Les images MEB des verres du système **AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb₂O₅** sont présentées Figure 2.25, tandis que les diffractogrammes associés sont visibles Figure 2.26. Les observations MEB du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-2Nb₂O₅ montrent que celui-ci est parfaitement homogène. Concernant le verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅, quelques petits amas de particules d'argent métalliques ont pu être trouvés. Ceux-ci sont présents en très faible quantité (voire totalement absents sur certains échantillons), et ne sont donc pas jugés représentatifs de la microstructure globale, notamment en ce qui concerne la détermination de la limite d'incorporation du niobium dans ce verre. Ces particules d'argent métalliques sont générées par la réduction locale des ions Ag⁺ avec la température et en lien avec un départ d'oxygène selon l'équation suivante :



Ce phénomène a déjà été observé par le passé pour des verres de phosphate d'argent à l'iode, notamment au niveau des surfaces libres du matériau où il pourrait alors trahir la volatilisation de l'iode (via une oxydation des iodures en I_2) [PRI]. Ce phénomène reste toutefois très limité aux températures d'élaboration utilisées ici. De plus, les analyses EDS (cf. Annexe 3) et les suivis des pertes de masses ne montrent pas de volatilisation significative de l'iode.

En conclusion, on peut donc dire qu'à la teneur en iode considérée, la limite d'incorporation du niobium dans le système $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$ est supérieure à 4 %_{mol.} de Nb_2O_5 (5 %_{mol.} dans la fritte initiale).

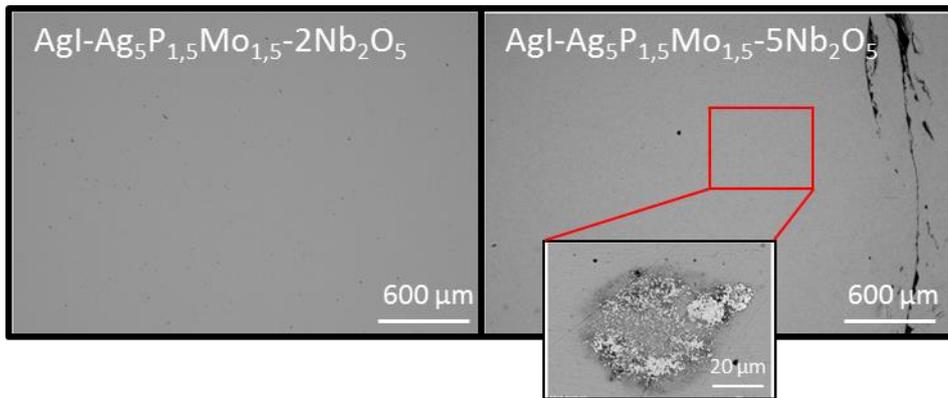


Figure 2.25. Micrographies MEB (mode BSE) des verres du système $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5-x}Nb_2O_5$.

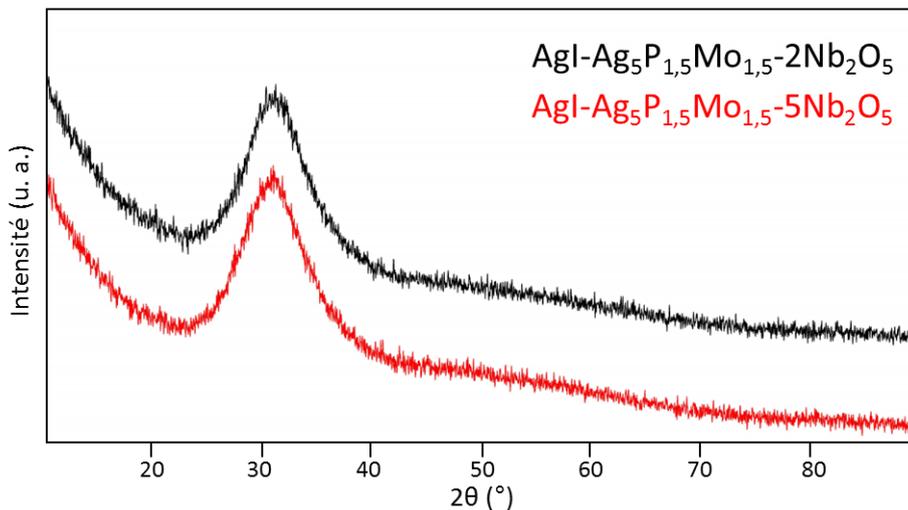


Figure 2.26. Diffractogrammes des verres du système $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5-x}Nb_2O_5$.

Les images MEB du verre $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-2Bi_2O_3$ sont présentées Figure 2.27. On peut voir que le verre présente de nombreuses cristallisations, réparties sur toute la surface de l'échantillon. Une cartographie élémentaire de ces cristallisations (Figure 2.28) ainsi qu'une quantification par EDS (Tableau 2.2) montrent qu'il s'agit de $BiPO_4$. Le diffractogramme

associé est présenté Figure 2.29. Bien que ce dernier semble principalement caractéristique d'un matériau amorphe, quelques pics semblent commencer à se distinguer du bruit de fond. Ceci indique que le taux volumique de cristallisations est faible et se situe en limite de détection de la DRX.

Si on compare ces résultats à ceux obtenus pour la fritte correspondante (cf. § II.1.b.), on remarque que les cristallisations observées ne sont pas de même nature. En effet, la fritte présentait des cristallisations de type Ag_3PO_4 , absentes ici. Ceci tend à confirmer le rôle paradoxal de l'ajout d'iode dans ces verres de phosphate d'argent, puisque celui-ci tend à limiter la formation de cristallisations de type Ag_3PO_4 tout en favorisant le rejet des agents de réticulation du réseau vitreux, formant d'autres types de cristallisations.

Pour conclure, on peut dire que dans le système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, à la teneur en iode considérée, la limite d'incorporation de Bi_2O_3 est inférieure à 1,6 %_{mol.} (2 %_{mol.} dans la fritte initiale).

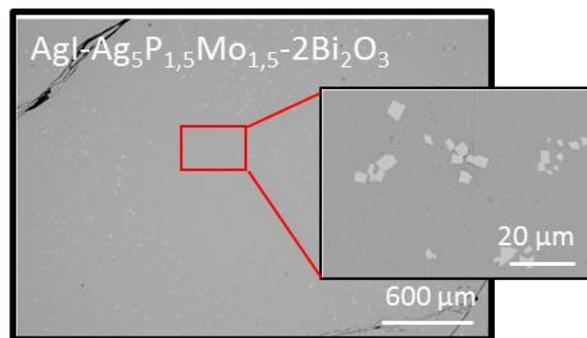


Figure 2.27. Micrographies MEB (mode BSE) du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

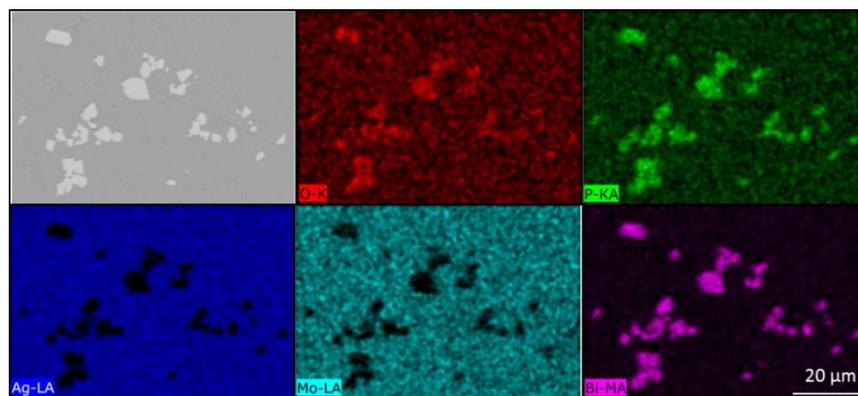


Figure 2.28. Cartographie élémentaire des cristallisations observées dans le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

% at	Bi	O	P	Ag
Cristallisations	16,4	66,6	16,8	0,2
BiPO₄	16,66	66,66	16,66	0

Tableau 2.2. Quantification (atomique) des cristallisations observées dans le verre $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-2Bi_2O_3$.

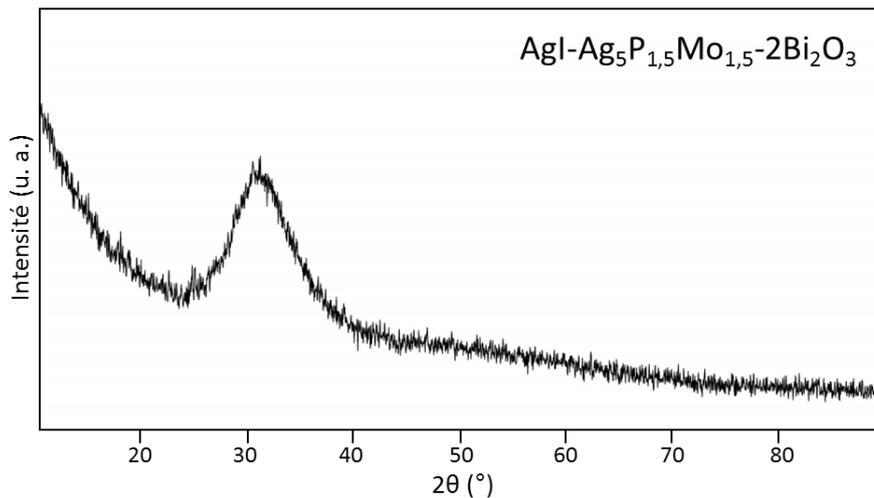


Figure 2.29. Diffractogramme du verre $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-2Bi_2O_3$.

3. Discussion des résultats

a) Rappel des résultats obtenus pour Al_2O_3

Comme cité précédemment (cf. Chapitre I, § III.1.d.ii.), une étude antérieure a été réalisée concernant l'utilisation d' Al_2O_3 en tant qu'agent de réticulation [LEM13]. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus ici avec ces derniers, un bref rappel des principaux éléments acquis est réalisé ci-après.

Dans un premier tant il est ainsi nécessaire de préciser que les teneurs en iode choisies dans le cadre de notre étude sont légèrement différentes. Il faudra donc être prudent sur la comparaison des résultats. Compte tenu de cette limitation, parmi les systèmes décrits dans l'étude citée, deux correspondent plus particulièrement à ceux étudiés ici : le système $Ag_5P_3O_{10}$ et le système $AgPO_3$.

En ce qui concerne le système $Ag_5P_3O_{10}$, T. Lemesle a fait varier la teneur en Al_2O_3 dans la fritte afin de converser celle qui permettait d'en incorporer la plus grande quantité de façon homogène avant de faire varier la teneur en iode. La teneur en Al_2O_3 a donc été fixée à 0,9 %_{mol}. dans la fritte. En ce qui concerne les teneurs en iode, la teneur de 12 %_{mass}. n'a pas été étudiée directement, mais deux teneurs proches l'ont été : 10,5 %_{mass}. et 14 %_{mass}. (correspondant

respectivement à 0,6 et 0,8 g.cm⁻³ d'iode). Il montre alors que le verre commence à présenter des cristallisations de type aluminophosphate à partir de 14 %_{mass.} en iode. Après ajout d'iode, ce verre présente une teneur en alumine dans la fraction vitreuse résiduelle d'environ 0,5 %_{mol.}

Dans le cas du système AgPO₃, sur le même principe, c'est la fritte contenant 3 %_{mol.} d'alumine qui a été retenue. Or, dès la plus basse teneur en iode étudiée, soit 3,5 %_{mass.} d'iode (0,2 g.cm⁻³), le verre était cristallisé. Malgré cela, compte tenu du faible taux volumique de cristallisation, on peut considérer que le taux en alumine mesuré dans la fraction vitreuse après le dépassement de la limite d'incorporation est bien représentatif de la quantité maximale d'Al₂O₃ pouvant être incorporée au verre. Cette limite est donc de 0,4 %_{mol.} en Al₂O₃. En ce qui concerne la différence du taux en iode entre l'étude citée et la nôtre, sachant que ces travaux ont montré que la limite d'incorporation diminuait avec l'augmentation de la teneur en iode, on peut considérer la valeur avancée à 3,5 %_{mass.} comme une valeur majorante lorsqu'on la compare à des valeurs qui auraient pu être obtenues à 12 %_{mass.}.

b) Limites d'incorporation de Nb₂O₅ et de Bi₂O₃

Les limites d'incorporation maximales de Nb₂O₅ et Bi₂O₃ en présence d'iode et en fonction du système considéré sont rappelées dans le Tableau 2.3. Les valeurs expérimentales sont obtenues à partir des mesures par EDS (cf. Annexe 3). On notera cependant qu'en raison de l'interférence spectrale entre le groupe de raies L du niobium et le groupe de raies de transition K du phosphore, entraînant des phénomènes d'absorption et de fluorescence, les teneurs en niobium ont tendance à être systématiquement sous-estimées.

Système	Limite d'incorporation de l'agent de réticulation en présence d'iode (% _{mol.}) (<i>expérimental</i>)		
	Nb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ [LEM13]
AgPO ₃	1,6 (1,0)	2,4 (2,0)	< 0,4
Ag ₅ P ₃ O ₁₀	2,4 (1,8)	< 1,6 (< 1,1)	~ 0,5
Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5}	> 4,0 (3,8)	< 1,6 (< 1,3)	-

Tableau 2.3. Limites d'incorporation de Nb₂O₅ et Bi₂O₃ en fonction du système considéré, pour une teneur de 12 %_{mass.} en iode.

Dans un premier temps, on peut déjà noter que la limite d'incorporation du niobium est plus élevée que celle du bismuth dans les systèmes Ag₅P₃O₁₀ et apparentés (Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}), tandis que c'est celle du bismuth qui est plus élevée dans le système AgPO₃. Ce point particulier sera discuté plus en détail dans le paragraphe suivant.

On peut également remarquer que la limite d'incorporation du niobium dans le système $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ est plus élevée que dans le système parent $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Ce point peut être expliqué par la structure de ces verres, et sera donc discuté plus loin dans ce chapitre (cf. § III.2.c.). Grâce à ceci, on peut ainsi espérer polymériser le réseau de manière plus importante. De ce point de vue, la substitution d'une partie du phosphore par du molybdène semble présenter un intérêt indéniable.

Enfin, on peut comparer les résultats obtenus pour ces deux agents de réticulation à ceux obtenus pour l'alumine. On remarque alors que les résultats obtenus pour le niobium et le bismuth montrent des limites d'incorporation bien meilleures pour ces agents de réticulation avec 2 %_{mol.} d'agent de réticulation en plus par rapport à l'alumine dans le cas du système $\text{AgPO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (1,6 %_{mol.} expérimentalement), et 1,9 %_{mol.} de plus dans le cas du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (1,3 %_{mol.} expérimentalement). L'hypothèse de départ selon laquelle le bismuth et le niobium pourraient être incorporés en plus grande quantité compte tenu de leur polarisabilité plus élevée semble donc être confirmée.

c) *Théorie des unités de valence*

Différents modèles structuraux peuvent être utilisés pour décrire un matériau. Afin de les appréhender et de tenter de prédire la coordinence d'un élément dans le réseau, on peut notamment utiliser la notion d'unité de valence (uv). Cette notion, utilisée initialement en cristallographie et transposée dans le cas des verres de phosphate par Brow *et al.* [BRO93], désigne une unité de charge formelle et est définie comme le rapport de la charge sur la coordinence de l'atome considéré.

La Figure 2.30 présente les configurations possibles pour les différents types de groupements phosphates concernés par notre étude. Il est à noter que pour assurer la stabilité de la liaison, la charge totale de l'oxygène doit être égale à 2. En fonction du nombre d'oxygènes pontants, l'agent de réticulation (M^{+6}) devra alors apporter 0,75 uv (unités Q^0), 0,66 uv (unités Q^1) ou 0,5 uv (unités Q^2) pour former une liaison stable.

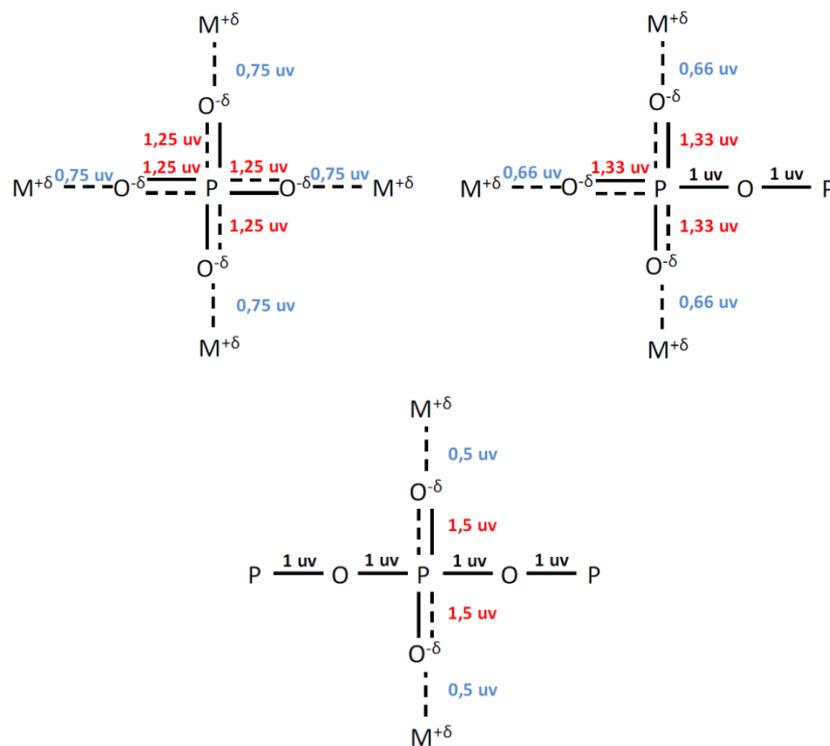


Figure 2.30. Unités de valence disponibles dans les verres de phosphate en fonction du nombre d'oxygènes pontants (Q^0 : gauche, Q^1 : droite, Q^2 : bas) [LEM13].

Le Tableau 2.4 donne le nombre d'unités de valence disponible pour les trois agents de réticulation considérés en fonction de leur coordination dans le réseau vitreux.

	Coordinnance 3	Coordinnance 4	Coordinnance 6
Al³⁺	-	0,75 uv	0,5 uv
Nb⁵⁺	-	1,25 uv	0,83 uv
Bi³⁺	1 uv	-	0,5 uv

Tableau 2.4. Unités de valence disponibles pour Al^{3+} , Nb^{5+} et Bi^{3+} en fonction de leur coordination.

Concernant Al^{3+} , compte tenu des unités de valence disponibles, les deux coordinences les plus susceptibles de se développer sont les coordinences tétraédriques (4) et octaédriques (6). Elles présentent en effet exactement le nombre d'unités de valence disponibles sur les groupements phosphates pour une liaison avec un agent de réticulation. Il a cependant été montré dans les travaux précédents que, pour les rapports Ag_2O/P_2O_5 considérés, l'aluminium était présent majoritairement en coordination octaédrique ($Al(6)$) [LEM13].

En ce qui concerne le bismuth, seules les coordinences pyramidales (3) et octaédriques (6) sont reportées dans la littérature [ZHU14-IM10]. Compte tenu des unités de valence disponibles pour ces deux coordinences, la plus probable est la coordination octaédrique,

pour laquelle Bi^{3+} peut alors former des liaisons stables avec les groupes de phosphate de type Q^2 (0,5 uv disponibles).

Dans le cas du niobium, des coordinences tétraédriques (4) et octaédriques (6) ont également été reportées dans la littérature [HSU12-KOU16]. On peut voir cependant que les unités de valences disponibles par liaison sont plus élevées que celles disponibles sur les groupements phosphates, et ce pour les trois configurations des groupements phosphates présentées, quelle que soit la coordinence choisie. Dans cette situation, la coordinence la plus favorable est la coordinence octaédrique ($\text{Nb}(6)$). Elle présente en effet le nombre d'unité de valence le plus faible et donc le plus proche du nombre d'unités de valence disponibles sur les groupements phosphates. De plus, parmi les différentes configurations possibles pour les groupements phosphates, ce sont les groupements sans oxygènes pontant (Q^0) qui sont les plus favorables, puisque ce sont avec eux que la charge de l'oxygène sera la plus proche de 2. Au sein de notre réseau vitreux, on s'attend donc à avoir des niobiums en coordinence octaédrique et liés principalement à des unités Q^0 lorsque celles-ci sont présentes. La probabilité de liaison devrait décroître dans l'ordre $\text{Q}^0 > \text{Q}^1 > \text{Q}^2$.

Compte tenu de cette analyse, on peut s'attendre à ce que le niobium forme plus de liaisons stables dans des verres présentant un rapport $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ plus élevé. En effet, ces verres présentent un plus grand nombre d'unités Q^0 , qui sont celles auxquelles on s'attend à ce que le niobium se lie. A l'inverse, le bismuth, en coordinence octaédrique, se liera bien plus facilement à des unités Q^2 . On s'attend donc à ce qu'il forme plus de liaisons stables dans des verres de faible rapport $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$. En particulier, ceci pourrait expliquer pourquoi Nb_2O_5 semble plus soluble dans les verres du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,66$) que dans les verres du système AgPO_3 ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$), alors que c'est le contraire pour Bi_2O_3 .

4. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons réussi à synthétiser des verres de phosphates d'argent réticulés par le bismuth et le niobium, ainsi que des verres dans lesquels on a réussi à substituer une partie du phosphore par du molybdène. L'ajout d'iode à ces verres a également été possible sans volatilisation de l'iode, validant ainsi les protocoles de synthèse choisis.

L'étude microstructurale, menée à la fois par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X, a ensuite permis de déterminer des limites d'incorporation pour chaque agent de réticulation (Nb_2O_5 et Bi_2O_3) en fonction du système considéré. L'oxyde de niobium s'est ainsi révélé plus facilement incorporable dans les systèmes $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, avec des limites respectives de 2,4 et 4,0 %_{mol.} (1,8 et 3,8 %_{mol.} expérimentalement). L'oxyde de

bismuth s'est, lui, révélé plus facilement incorporable dans le système AgPO_3 , avec une limite de 2,4 %_{mol.} (2,0 %_{mol.} expérimentalement).

L'oxyde de bismuth présentant finalement une limite d'incorporation très faible dans les verres du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, l'étude de ces compositions ne sera pas poursuivie par la suite, et seul le système AgPO_3 sera retenu pour cet agent de réticulation.

Ces solubilités préférentielles ont ensuite été discutées vis-à-vis de la théorie des unités de valence, qui permet bien d'expliquer les différences de comportement observées entre ces deux agents de réticulation. Enfin, ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour Al_2O_3 par le passé, et l'hypothèse de la plus grande solubilité du niobium et du bismuth en raison de leur plus grande polarisabilité a été validée.

Dans la suite de ce chapitre, on présentera et on discutera l'effet de ces agents de réticulation sur la structure des verres étudiés, et on cherchera notamment à vérifier s'ils jouent bien effectivement leur rôle de réticulant, via la création de nouvelles liaisons entre les chaînes de phosphate dans le réseau vitreux.

III. Structure des verres

1. Coordination des agents de réticulation

Afin de valider l'approche basée sur les unités de valence discutée dans le paragraphe précédent, on a cherché à déterminer la coordinence des agents de réticulation (Nb et Bi) dans les verres étudiés.

a) Coordinence du niobium

Les spectres Raman des frites AgPO_3 , $\text{AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ sont présentés Figure 2.31. Les deux frites au niobium présentent une bande d'absorption aux environs de 900 cm^{-1} (880 cm^{-1} pour la fritte $\text{AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et 910 cm^{-1} pour la fritte $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$). Cette bande, qui n'apparait pas sur la fritte AgPO_3 sans niobium, a déjà été observée dans des verres de niobio-phosphate dopés à l'argent [VAS15], mais aussi dans d'autres verres de niobio-phosphate [KOU14-HSU12], et a été attribuée à la vibration d'élongation de la liaison courte Nb-O dans des octaèdres NbO_6 déformés. Comme on en avait fait l'hypothèse, le niobium est donc bien en coordinence octaédrique dans nos verres, et le concept des unités de valence peut bien s'appliquer.

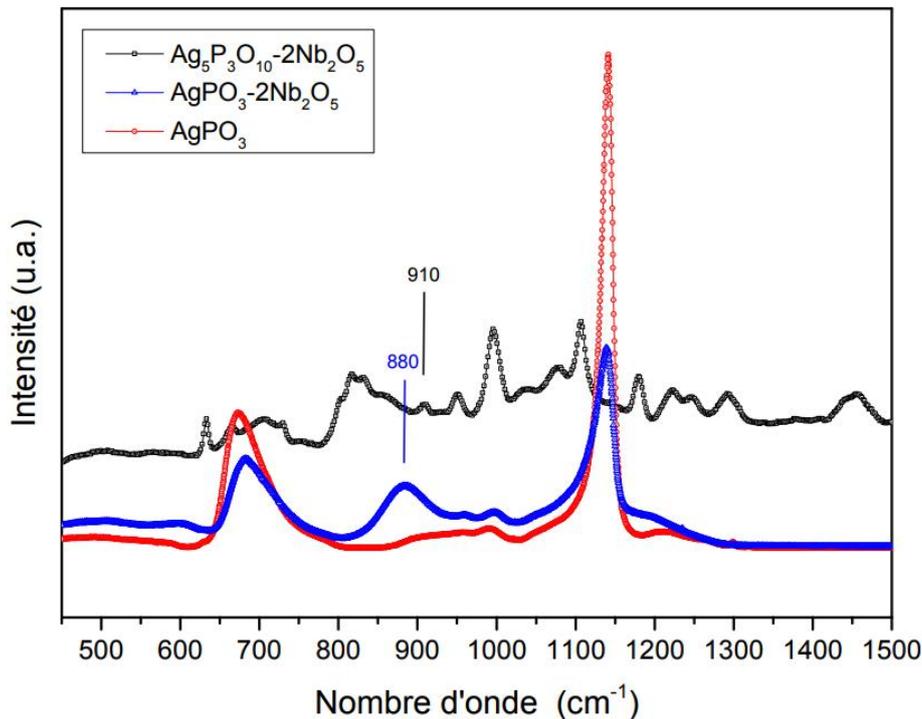


Figure 2.31. Spectres Raman des frites AgPO_3 , $\text{AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$.

b) Coordinence du bismuth

Les spectres d'absorption X enregistrés au seuil L_{III} du bismuth pour le verre $AgI-AgPO_3-5Bi_2O_3$ et pour deux références cristallines ($Na_3Bi(PO_4)_2$ et Bi_2O_3) sont présentés Figure 2.32. Les données de la référence cristalline $Na_3Bi(PO_4)_2$ ont été obtenues auprès de *Daviero et al.* [DAV03]. La comparaison de ces trois spectres montre que l'environnement local du bismuth dans le verre est plus proche de celui dans $Na_3Bi(PO_4)_2$ que de celui dans Bi_2O_3 . Dans $Na_3Bi(PO_4)_2$, le bismuth est entouré de 8 atomes d'oxygène. Cet environnement est cependant déformé, en raison de la présence de la paire électronique non liante $6s^2$. Le bismuth est ainsi entouré d'une première sphère constituée de $5,5 \pm 0,5$ atomes d'oxygènes, et d'une deuxième sphère constituée de 3 atomes d'oxygènes [DAV03]. La première sphère de coordination se rapproche donc d'une coordination octaédrique, bien que déformée. Ces résultats viennent valider l'hypothèse réalisée dans le paragraphe II.3.c. sur la coordinence du bismuth, et la théorie des unités de valence développée alors peut encore une fois s'appliquer au cas de ces verres.

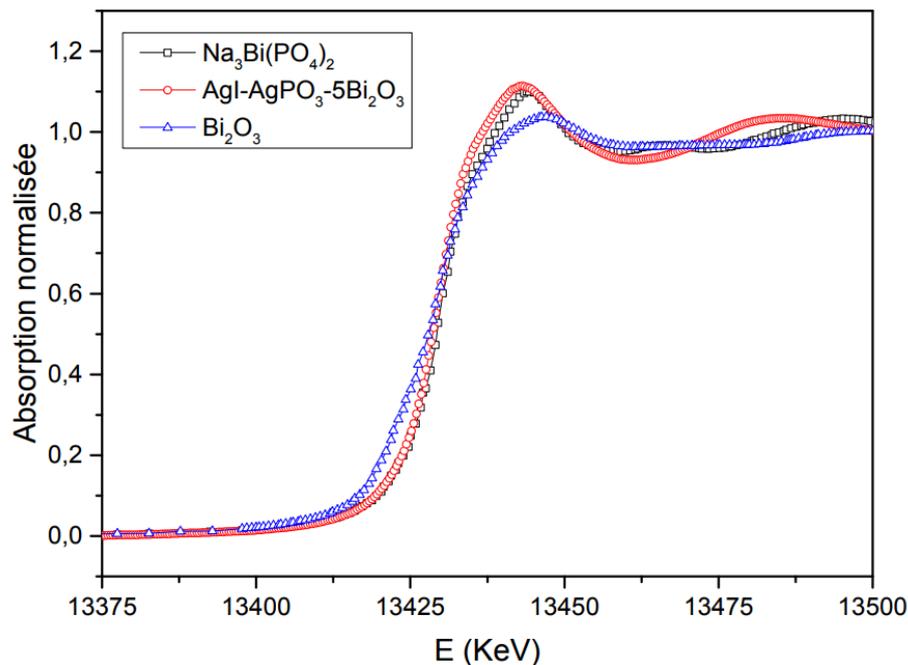


Figure 2.32. Spectres d'absorption X au seuil L_{III} du bismuth du verre $AgI-AgPO_3-5Bi_2O_3$, et des références cristallines $Na_3Bi(PO_4)_2$ et Bi_2O_3 .

2. Effet des agents de réticulation sur les frites

a) Effet de l'ajout de Nb_2O_5 sur les frites

i. Système $Ag_5P_3O_{10}$

Les spectres RMN MAS du noyau ^{31}P des frites du système $Ag_5P_3O_{10-x}Nb_2O_5$ sont présentés Figure 2.33.

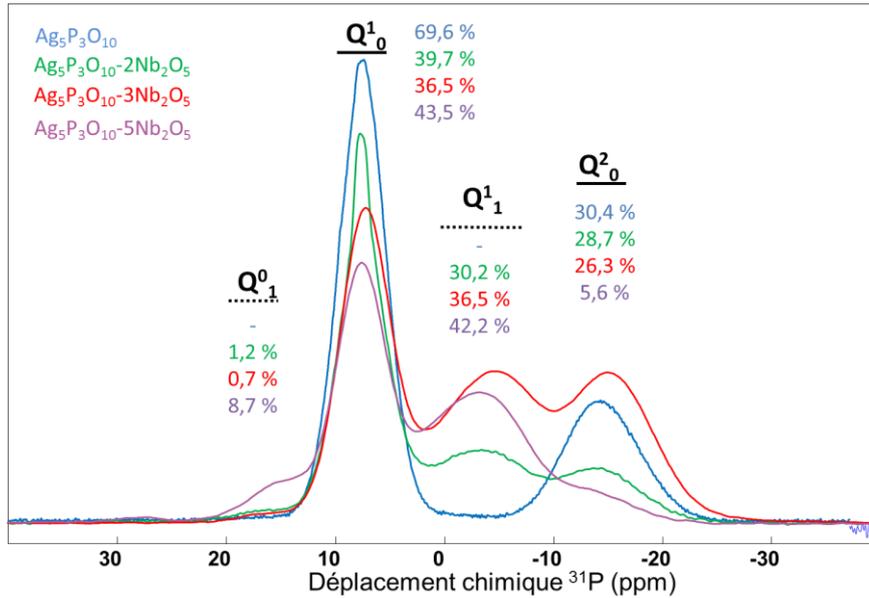
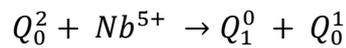


Figure 2.33. Spectres RMN MAS ³¹P des frittés du système Ag₅P₃O_{10-x}Nb₂O₅.

On observe la présence de trois résonances principales, situées à 7 ppm, -3 ppm et -15 ppm, attribuées respectivement à des sites de type Q¹₀, Q¹₁ et Q²₀ [LEM14], ainsi que d'une résonance moins importante située à 16 ppm et caractéristique de sites de type Q⁰₁. La proportion des différentes entités peut être déterminée par intégration de l'aire des pics et est reportée sur la figure. On peut ainsi voir que la proportion d'entités Q¹₁, correspondant à des liaisons de type P-O-Nb, augmente lorsque la teneur en niobium augmente, comme cela était attendu. Ceci traduit en effet l'intégration du niobium au réseau vitreux via la création de nouvelles liaisons. On peut également remarquer que les unités de type Q¹₀ sont plus affectées que les unités de type Q²₀ par l'ajout de niobium. Les premières passent en effet de 69,6 % pour la fritte sans niobium à 36,5 % pour 3 %_{mol.} en Nb₂O₅, tandis que les secondes passent seulement de 30,4 % à 26,3 %. Ceci est cohérent avec la théorie des unités de valence qui dit que le niobium formera plus facilement des liaisons avec les unités de type Q¹ qu'avec celles de type Q². Enfin, la présence d'unités de type Q⁰₁, présentes uniquement dans les frittés au niobium, peut s'expliquer par une réaction de dépolymérisation du réseau lors de l'ajout de niobium pouvant s'écrire comme suit :



Bien que cette réaction soit très minoritaire pour les frittés à 2 et 3 %_{mol.} en Nb₂O₅ (~ 1 % d'unités Q⁰₁ seulement), elle est non négligeable dans le cas de la fritte à 5 %_{mol.} qui présente 8,7 % d'unités Q⁰₁. Cette réaction explique également la diminution brutale de la proportion d'unités de type Q²₀ observée pour cette fritte, ainsi que l'augmentation d'unités de type Q¹₀. Enfin, l'apparition de ces unités de type Q⁰₁ est en accord avec la théorie des unités de valence, le niobium étant le plus réactif vis-à-vis des unités de type Q⁰.

ii. Système $AgPO_3$

Les spectres RMN MAS du noyau ^{31}P des frittés du système $AgPO_3-xNb_2O_5$ sont présentés Figure 2.34.

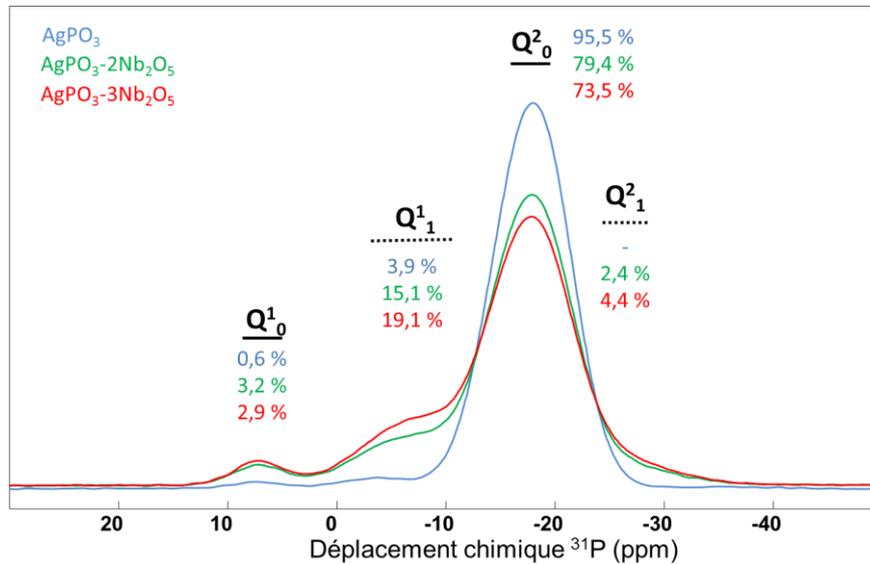


Figure 2.34. Spectres RMN MAS ^{31}P des frittés du système $AgPO_3-xNb_2O_5$.

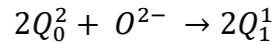
On peut tout d'abord constater que ces trois spectres présentent trois résonances principales, à 7 ppm, -6 ppm et -17 ppm, attribuées respectivement à des sites Q^1_0 , Q^1_1 et Q^2_0 . Une résonance mineure peut également être observée dans le cas des spectres contenant du niobium, à -28 ppm. Celle-ci est caractéristique de sites du type Q^2_1 [LEM14].

On peut voir que l'augmentation de la teneur en niobium induit une diminution de l'intensité de la résonance caractéristique des sites Q^2_0 et à l'inverse, une augmentation de l'intensité de la résonance caractéristique des sites Q^1_1 , c'est-à-dire des liaisons de type P-O-Nb. Par intégration des aires des pics, on peut ainsi voir que la proportion d'unités de type Q^1_1 passe de 15 % pour 2 %_{mol.} de Nb_2O_5 à 19 % pour 3 %_{mol.} de Nb_2O_5 , alors que la proportion d'unités de type Q^2_0 passe elle de 79 % à 73 %. Ceci traduit bien une augmentation du nombre de liaisons formées avec le niobium, comme cela était attendu.

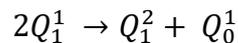
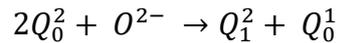
On notera qu'il peut être surprenant d'observer la présence de sites Q^1_0 en plus forte quantité lors de l'ajout de niobium. En effet, l'ajout de réticulant peut se traduire par deux réactions. Une première est la réaction de dissociation que l'on peut écrire comme suit :



La seconde réaction consiste ensuite en une dépolymérisation du réseau vitreux selon l'équation ci-après (équation dans laquelle le niobium n'est pas mentionné explicitement pour faciliter la lecture) :



L'apparition d'unités Q_0^1 lors de l'ajout de niobium s'explique alors par une réorganisation des charges pouvant être décrite par les deux réactions suivantes (là aussi sans faire apparaître le niobium) :



Enfin, la présence d'unités de type Q^1 dans le cas de la fritte $AgPO_3$ sans réticulant peut également sembler surprenante. Ceci peut s'expliquer par un ratio O/P légèrement différent de celui attendu, dû à un excès d'Ag dans la composition. Plusieurs raisons peuvent expliquer ceci : une imprécision de mesure lors de la synthèse de la fritte (pesée, pureté), une volatilisation des phosphates au cours du cycle thermique ou bien encore la présence de groupements hydroxyles et donc de liaisons de type P-OH. *Wenslow et Mueller* [WEN98] rapportent en effet la présence d'une résonance à -5,8 ppm dans des verres de type métaphosphate de sodium, et attribuent celle-ci à des unités de type Q_{IH}^1 . Les analyses EDS de ce verre ne montrant pas de déficit significatif en phosphates, l'hypothèse la plus probable est donc la présence de groupements hydroxyles dans ce verre.

b) Effet de l'ajout de Bi_2O_3 sur les frites

Les spectres RMN MAS du noyau ^{31}P des frites du système $AgPO_3-xBi_2O_3$ sont présentés Figure 2.35.

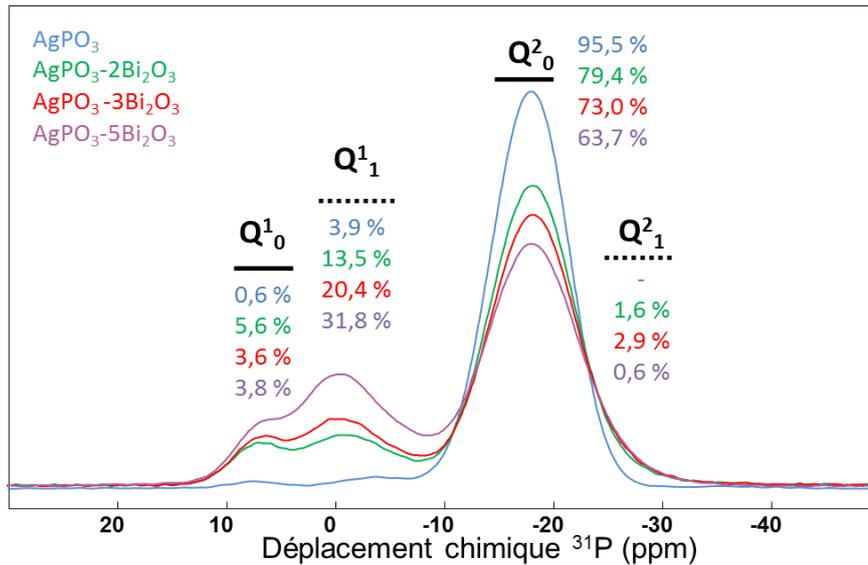


Figure 2.35. Spectres RMN MAS ³¹P des frittés du système AgPO₃-xBi₂O₃.

Les quatre spectres présentent trois résonances, à 7 ppm, -1 ppm et -19 ppm, attribuées respectivement à des sites Q¹₀, Q¹₁ et Q²₀. Les spectres des verres contenant du bismuth présentent en plus une résonance située à environ -28 ppm et caractéristique d'espèces de type Q²₁ [LEM14]. On constate que l'intensité de la résonance caractéristique des sites Q¹₁ augmente avec la teneur en bismuth, à l'inverse de celle de la résonance caractéristique des sites Q²₀. Ceci traduit la création de nouvelles liaisons de type P-O-Bi-O-P à la place des liaisons P-O-P-O-P. L'augmentation de la proportion des sites de type Q¹₀ et Q²₁ lors de l'ajout de bismuth s'explique comme dans le cas du niobium par une réorganisation des charges (cf. § précédent).

c) Effet de l'ajout de Nb₂O₅ sur les frittés substitués P:Mo

Les spectres RMN MAS du noyau ³¹P obtenus pour les frittés du système Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb₂O₅ sont présentés Figure 2.36.

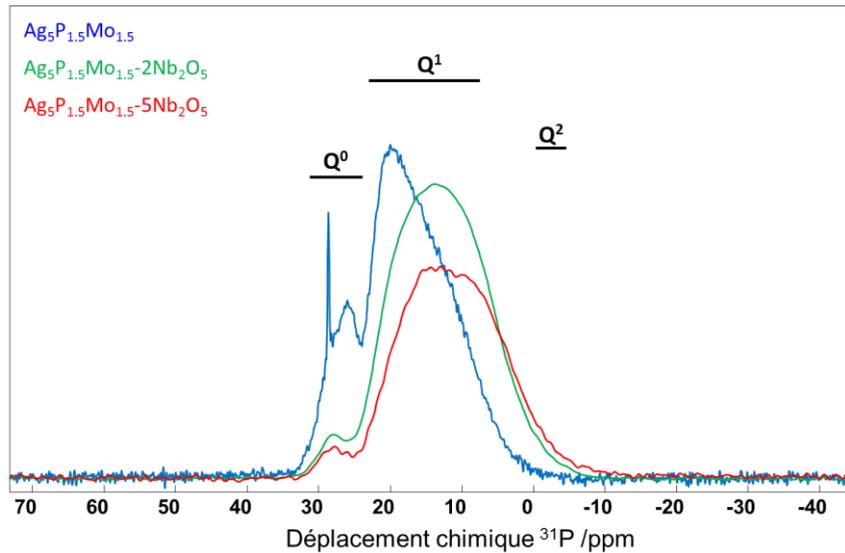


Figure 2.36. Spectres RMN MAS ^{31}P des frittés du système $\text{Ag}_5\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{1.5-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$.

On peut tout d'abord constater la présence d'un pic fin à 28,6 ppm sur le spectre de la fritte sans niobium, traduisant la présence d'une phase cristallisée contenant du phosphore. Ce pic peut être attribué à la phase Ag_3PO_4 [MAC95], ce qui est cohérent avec l'analyse par DRX présentée précédemment et qui mettait en évidence la présence d' Ag_3PO_4 sous forme cristallisée dans cette fritte (cf. § II.1.b.).

On peut ensuite décomposer les signaux observés sur la zone allant de 30 à -10 ppm en trois zones principales, situées vers 28 ppm, entre 25 et 0 ppm et entre 0 et -10 ppm, caractéristiques respectivement des sites Q^0 , Q^1 et Q^2 . En comparant les différents spectres, on peut remarquer que la zone caractéristique des sites Q^1 se compose de plusieurs résonances. Cependant, compte tenu du nombre élevé de sites possibles (Q^1_0 , $\text{Q}^1_{1\text{Mo}}$, $\text{Q}^1_{1\text{Nb}}$, ...) et du manque de références bibliographiques, l'attribution des résonances ne peut pas être réalisée sans une analyse plus poussée. Nous nous en tiendrons donc ici à cette attribution générale. Il semblerait cependant que l'ajout de niobium entraîne l'apparition de nouvelles résonances dans cette zone. On peut donc penser que Nb_2O_5 joue bien son rôle d'agent de réticulation en créant de nouvelles liaisons. On pourra également noter que la fritte $\text{Ag}_5\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}$ présente une quantité d'unités de type Q^0 non négligeable, alors que la fritte apparentée, $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, n'en présente pas (cf. III.1.a.i.). Selon la théorie des unités de valence, le niobium est plus réactif vis-à-vis des unités de type Q^0 que vis-à-vis des unités de type Q^1 , la présence de ce type d'unités ici permet donc d'expliquer pourquoi le système $\text{Ag}_5\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}$ permet d'incorporer plus de Nb_2O_5 que le système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

d) Conclusion

Les analyses RMN du phosphore montrent que l'ajout du niobium et du bismuth aux frittés de phosphate entraînent comme attendu la création de nouvelles liaisons dans le réseau

vitreux. Dans le cas des frittés de type $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, l'ajout de niobium entraîne en effet l'apparition d'unités de type Q^1_1 , tandis que la proportion d'unités de type Q^1_0 et Q^2_0 diminue. De plus, le niobium semble être plus réactif vis-à-vis des unités de type Q^1_0 que Q^2_0 , ce qui est cohérent avec la théorie des unités de valence.

Dans le cas des frittés de type AgPO_3 , l'ajout de niobium et de bismuth entraîne également l'apparition d'unités de type Q^1_1 , ainsi que la diminution de la proportion d'unités de type Q^2_0 , ce qui traduit encore une fois la création de nouvelles liaisons.

Dans le cas des frittés de type $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ enfin, bien que l'attribution des résonances dans la zone des unités Q^1 soit compliquée, l'introduction de niobium entraîne tout de même l'apparition de nouvelles résonances dans cette zone, ce qui laisse penser qu'il forme bien de nouvelles liaisons. De plus, la présence d'unités de type Q^0 , absentes du système parent $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, et selon la théorie des unités de valence plus réactives vis-à-vis du niobium que les unités de type Q^1 , pourrait expliquer la meilleure incorporation de ce dernier dans les frittés de ce système.

3. Effet de l'ajout d'iode sur les verres de phosphate

a) Effet de l'iode sur l'environnement du phosphore

i. Généralités

Les spectres RMN MAS du noyau ^{31}P de la fritte AgPO_3 et du verre à l'iode associé sont présentés Figure 2.37.

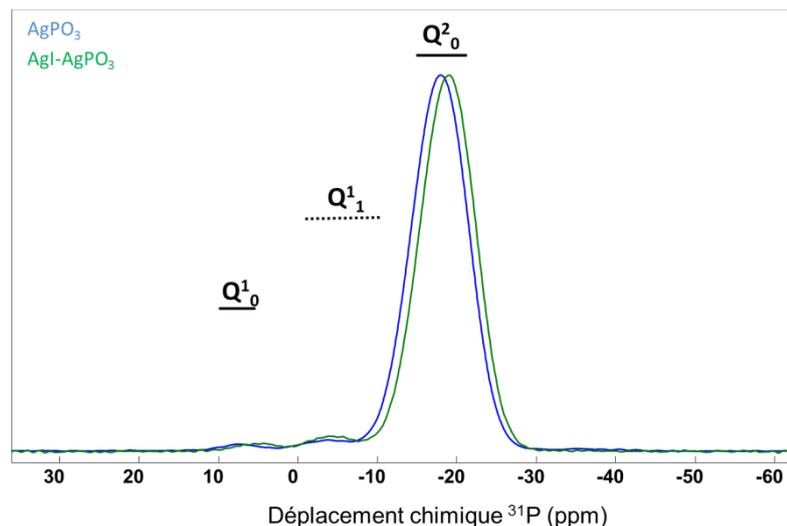


Figure 2.37. Spectres RMN MAS ^{31}P de la fritte AgPO_3 et du verre AgI-AgPO_3 .

Dans un premier temps, on peut remarquer que l'ajout d'iode n'entraîne pas de variation de la répartition des unités Q^n , il n'y a donc pas de modification du degré de polymérisation du réseau vitreux lors de cette étape. On constate également que l'ajout d'iode entraîne une variation des déplacements chimiques de quelques ppm vers des valeurs négatives, et ceci pour chacune des résonances. Ce phénomène, déjà reporté dans la littérature [OLS97-LEM13], traduit l'influence de l'iode sur la structure des verres de phosphates. Il peut être attribué à une augmentation locale des angles O-P-O et des distances moyennes P-O, ce qui correspond à une expansion du réseau vitreux sous l'effet de l'insertion des ions iodures dont le rayon ionique est relativement élevé (216 pm [EBB08]). Ce phénomène étant systématiquement observé, il ne sera plus commenté par la suite.

ii. *Verres réticulés par Nb_2O_5*

Les spectres RMN MAS du noyau ^{31}P des verres du système **AgI-Ag₅P₃O₁₀-Nb₂O₅**, avec et sans iode, sont présentés Figure 2.38. Afin de faciliter la lecture de ces spectres, on présente également Figure 2.39 la répartition des différentes unités de type Q^n pour les différentes compositions avec et sans iode.

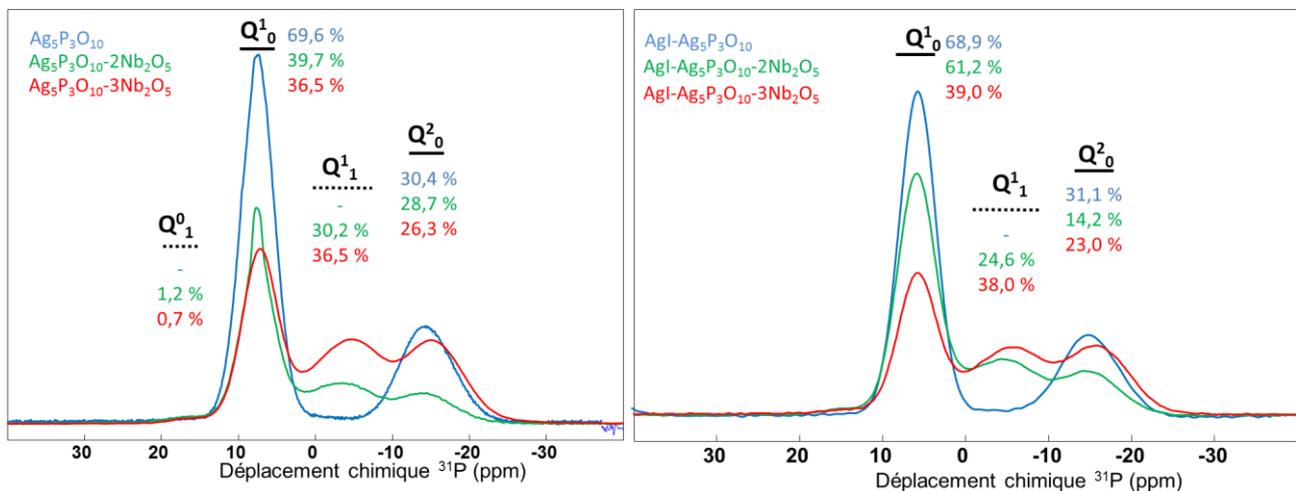


Figure 2.38. Spectres RMN MAS ^{31}P des verres du système AgI-Ag₅P₃O₁₀-Nb₂O₅ (à gauche : sans iode ; à droite : avec iode).

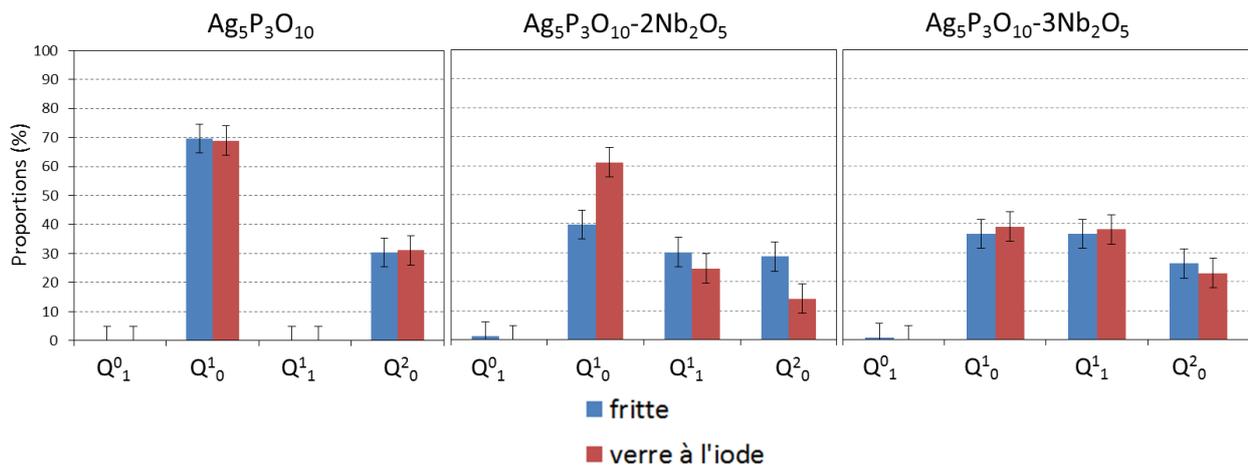


Figure 2.39. Répartitions des unités de type Q^n dans les verres du système $Ag_5P_3O_{10}-Nb_2O_5$ avec et sans iode.

Concernant les compositions à 0 et 3 %_{mol.} en Nb_2O_5 , compte tenu des incertitudes de calcul lors de la simulation des pics, on constate que l'ajout d'iode n'a pas d'impact sur la répartition des unités Q^n . L'effet de polymérisation du réseau induit par l'ajout du niobium est toujours présent. Dans le cas du verre à 2 %_{mol.} en Nb_2O_5 , bien qu'on observe toujours une quantité d'unités de type Q^1_1 plus élevées que dans le cas du verre sans niobium, on peut cependant remarquer que l'ajout d'iode entraîne une diminution importante du nombre d'unités de type Q^2_0 , une légère diminution du nombre d'unités de type Q^1_1 , ainsi qu'une augmentation importante du nombre d'unités de type Q^1_0 . Il semblerait donc que dans ce cas, l'ajout d'iode ait entraîné une légère dépolymérisation du réseau.

Les spectres RMN MAS du noyau ^{31}P des verres du système **AgI-AgPO₃-Nb₂O₅**, avec et sans iode, sont présentés Figure 2.40. Comme précédemment, la répartition des unités Q^n dans ces verres est reportée sous forme d'histogrammes Figure 2.41 pour plus de lisibilité.

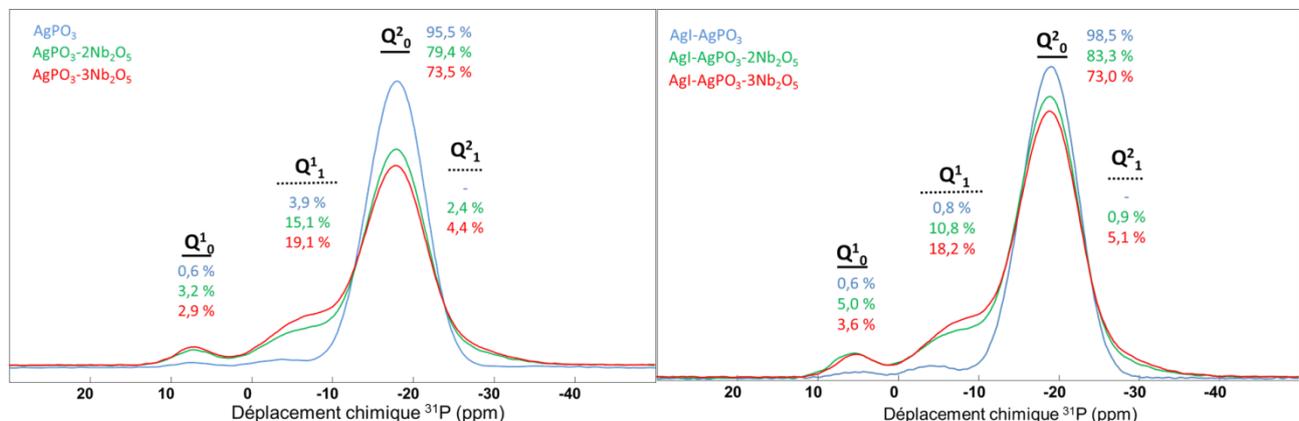


Figure 2.40. Spectres RMN MAS ^{31}P des verres du système $AgI-AgPO_3-Nb_2O_5$ (à gauche : sans iode ; à droite : avec iode).

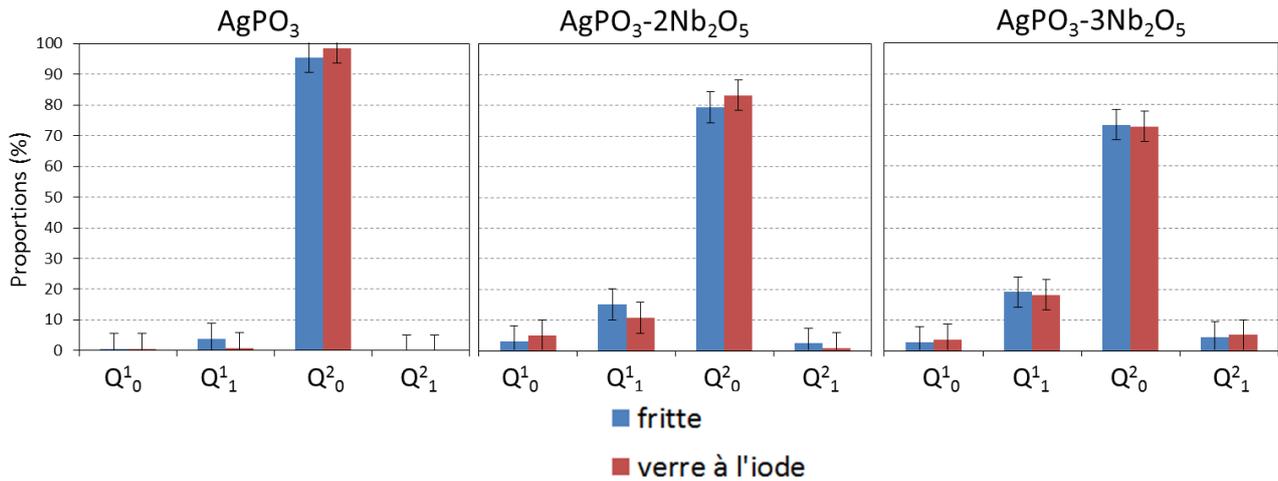


Figure 2.41. Répartitions des unités de type Q^n dans les verres du système $AgPO_3-Nb_2O_5$ avec et sans iode.

On peut noter que, pour les trois compositions et aux incertitudes de calcul près, l'ajout d'iode n'entraîne pas de variations dans la distribution des unités Q^n . L'effet réticulant du niobium est donc bien conservé lors de l'ajout d'iode.

iii. Verres réticulés par Bi_2O_3

Les spectres RMN MAS du noyau ^{31}P des verres du système $AgI-AgPO_3-Bi_2O_3$, avec et sans iode, sont présentés Figure 2.42. Les répartitions des unités Q^n sont reportées pour chaque verre, avec et sans iode, Figure 2.43.

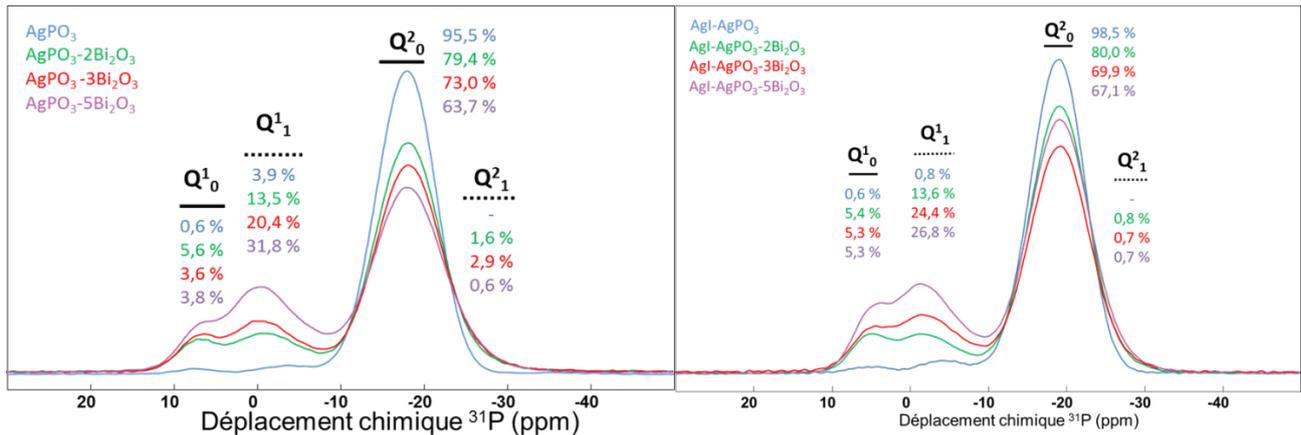


Figure 2.42. Spectres RMN MAS ^{31}P des verres du système $AgI-AgPO_3-Bi_2O_3$ (à gauche : sans iode ; à droite : avec iode).

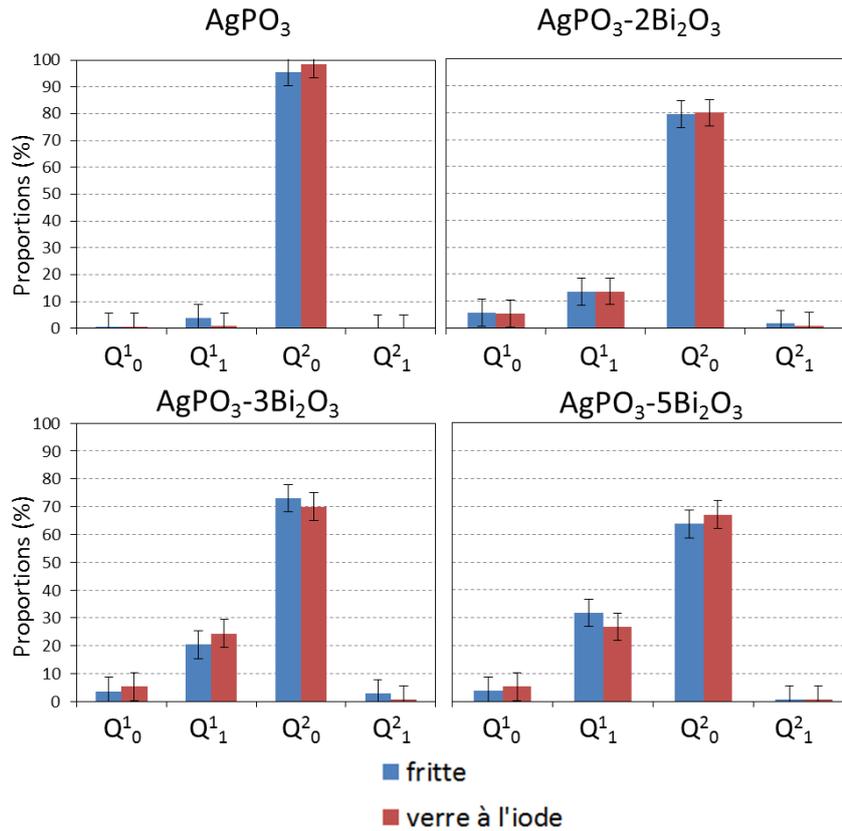


Figure 2.43. Répartitions des unités de type Q^n dans les verres du système $AgPO_3-Bi_2O_3$ avec et sans iode.

Encore une fois, aux incertitudes près, on peut voir que l'insertion d'iode dans ces verres n'entraîne pas de réorganisation des unités de type Q^n , le caractère réticulant du bismuth est donc bien conservé lors de l'étape de l'ajout d'iode.

iv. Verres substitués P:Mo et réticulés par Nb₂O₅

Les spectres RMN MAS du noyau ³¹P des verres du système **AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-Nb₂O₅**, avec et sans iode, sont présentés Figure 2.44.

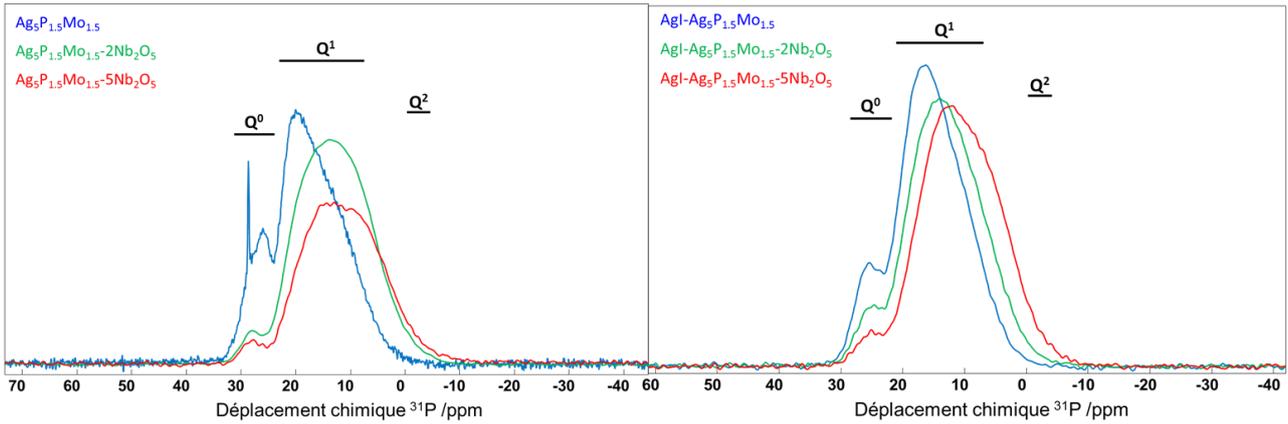


Figure 2.44. Spectres RMN MAS ^{31}P des verres du système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (à gauche : sans iode ; à droite : avec iode).

L'impossibilité d'attribuer précisément les différentes résonances aux unités de type Q^1 rend difficile la comparaison des structures avant et après ajout d'iode. Deux points peuvent cependant être notés. Dans un premier temps, on peut remarquer qu'il semble y avoir une légère variation de la distribution des unités de type Q^1 pour le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-2Nb}_2\text{O}_5$ après l'ajout d'iode. Afin de mettre cette variation en évidence, on présente Figure 2.45 la superposition de la fritte et du verre à l'iode. On constate ainsi que le spectre du verre à l'iode est moins étendu vers les valeurs négatives que dans le cas de la fritte. De plus, on observe une augmentation de l'intensité du pic attribué aux unités de type Q^0 . Il est donc possible qu'une fois encore, l'ajout d'iode entraîne une légère dépolymérisation du réseau vitreux.

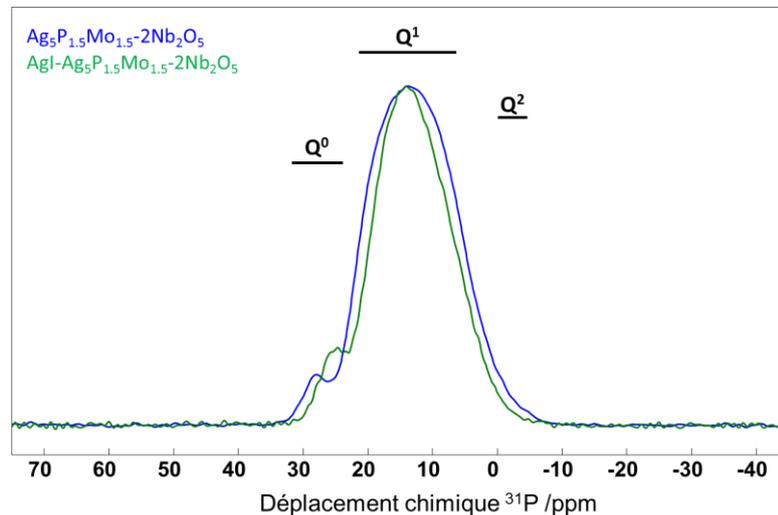


Figure 2.45. Spectres RMN MAS ^{31}P de la fritte $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-2Nb}_2\text{O}_5$ et du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-2Nb}_2\text{O}_5$.

D'autre part, concernant le verre sans niobium, on peut noter la disparition du pic situé à 28 ppm, et qui avait été attribué à la présence d' Ag_3PO_4 sous forme cristallisée. Ceci est cohérent

avec les résultats d'analyses microstructurales (MEB, DRX), qui montraient qu'après ajout d'iode, le verre obtenu ne présentait plus de cristallisation et était parfaitement homogène.

b) Environnement de l'iode

En ce qui concerne l'environnement de l'iode, seuls deux verres ont fait l'objet d'analyses par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) : les verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$. Les spectres EXAFS obtenus au seuil K de l'iode pour $\beta\text{-AgI}$ (référence cristalline) ainsi que pour les deux verres en question sont présentés Figure 2.46. On se souviendra que le verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$ était partiellement cristallisé (cf. § II.2.b.ii.). Cependant, les cristallisations ne contenaient pas d'iode, le signal obtenu ici n'est donc caractéristique que de la fraction vitreuse.

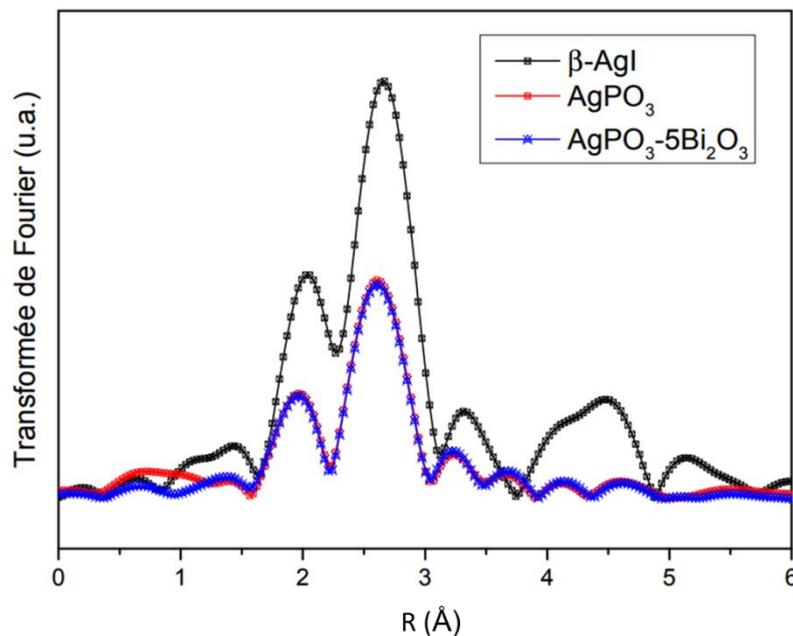


Figure 2.46. Module de la transformée de Fourier au seuil K de l'iode pour $\beta\text{-AgI}$, ainsi que les verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$.

On peut tout d'abord noter que l'introduction de bismuth dans la composition des verres n'a aucun impact sur l'environnement de l'iode, les spectres des verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$ étant parfaitement superposables. Ceci est confirmé par les paramètres extraits de la modélisation de ces spectres (Tableau 2.5). De plus, on peut voir que l'environnement de l'iode dans ces verres est très similaire à celui trouvé dans AgI cristallin. En effet, dans les verres, l'iode est entouré de 4 atomes d'argent, formant un tétraèdre légèrement déformé (avec un atome de Ag situé à 3,05 Å tandis que les trois autres sont situés à 2,79 Å). La distance de ces trois atomes d'argent est de plus très similaire à celle obtenue pour AgI cristallin, ce qui n'est pas le cas du quatrième atome d'argent. Enfin, bien que la seconde sphère de coordination soit

facilement observable pour AgI (12 atomes d'iode à 4,58 Å), celle-ci n'est pas visible dans le cas des verres. On peut donc dire n'y a donc pas de clusters d'AgI cristallin dans les verres.

Echantillon	Atome (X)	N _{I-X}	d _{I-X} (Å)	σ ²	R-factor
β-AgI (cristallin)	Ag	4	2.81	0.01	0.002
	I	12	4.58	0.02	
AgI-AgPO ₃	Ag	3	2.79	0.01	0.008
	Ag	1	3.05	0.01	
AgI-AgPO ₃ -5Bi ₂ O ₃	Ag	3	2.79	0.01	0.009
	Ag	1	3.05	0.01	

Tableau 2.5. Paramètres extraits par modélisation des spectres EXAFS au seuil K de l'iode.

En ce qui concerne le degré d'oxydation de l'iode dans ces verres, on notera que celui-ci n'a pas spécifiquement été étudié au cours de ces travaux. *Lemesle et al.* [LEM13] a cependant montré que dans les systèmes AgPO₃ et Ag₅P₃O₁₀, l'iode était exclusivement sous forme iodure, au degré d'oxydation –I, quelle que soit la teneur en alumine ou en iode. Dans la suite de ces études, on fera l'hypothèse que c'est également le cas en présence de bismuth ou de niobium.

4. Discussion des résultats

Bien que l'on ait pu montrer l'effet des agents de réticulation sur la polymérisation du réseau vitreux, on peut également se demander si la totalité de l'agent de réticulation introduit contribue à la création de liaisons avec le réseau vitreux phosphaté, ou bien si une partie reste sous forme Nb-O-Nb ou Bi-O-Bi. Pour cela, nous pouvons calculer les fractions d'unités Q¹ et Q² attendues en supposant une dissociation totale de l'agent de réticulation. En considérant une distribution binaire des espèces Qⁿ, on a ainsi [FLAM04] :

$$f(Q^1) = \frac{3.5 - O/P}{0,5} \times 100$$

et

$$f(Q^2) = 100 - f(Q^1)$$

On notera que cette approche ne considère qu'une distribution binaire Q¹/Q², les espèces Q⁰ étant très largement minoritaires. De plus, cette approche ne peut s'appliquer qu'aux verres purement phosphatiques, et non aux verres phosfo-molybdiques. Enfin, l'utilisation du ratio O/P permet de s'affranchir du besoin de prendre en compte la valence des cations dans le calcul des fractions de sites Qⁿ.

La Figure 2.47 présente une comparaison entre les fractions de sites calculées et les fractions obtenues expérimentalement par décomposition des spectres RMN MAS ^{31}P , et ceci en fonction de l'évolution du taux de niobium dans les frittés du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (gauche) et du système AgPO_3 (droite). L'introduction du niobium dans ces frittés induisant l'apparition d'unités de type Q^1 , les spectres expérimentaux ne présentent pas une distribution purement binaire, comme le suppose le calcul théorique. Afin d'être comparatif, on considèrera donc :

$$f(Q^1) = f(Q_0^1) + f(Q_1^1) \quad \text{et} \quad f(Q^2) = f(Q_0^2) + f(Q_1^2)$$

On notera également que le raisonnement présenté ici est axé sur les systèmes sans iode. Il est cependant le même pour les verres après ajout d'iode, puisque l'on a montré que l'ajout d'iode n'influençait pas la répartition des unités Q^n (à l'exception du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$).

Concernant le système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, on constate que jusqu'à 3 %_{mol.} en Nb_2O_5 , les résultats expérimentaux correspondent relativement bien à ceux attendus, avec des écarts compris dans les barres d'erreur. Compte tenu du fait que le modèle utilisé pour les calculs se base sur une répartition binaire des espèces Q^n , et que nos spectres présentent une proportion faible d'espèce Q^0 en plus des espèces Q^1 et Q^2 , ces différences peuvent facilement s'expliquer. On remarque cependant que la quantité d'espèces Q^2 obtenues expérimentalement pour la fritte à 5 %_{mol.} en Nb_2O_5 est nettement en deçà de celle attendue (5,6 % expérimentalement, contre 16 % en théorie), tandis que la fraction d'espèces Q^1 correspond à la fraction théorique. La compensation est cependant faite par l'apparition en forte quantité (8,7 %) d'espèces de type Q^0 . La dissociation de l'oxyde de niobium est donc bien totale. Dans le cas du système AgPO_3 , en revanche, on constate qu'à partir de 3 %_{mol.} en Nb_2O_5 , la fraction d'espèces Q^2 observée expérimentalement est supérieure à celle attendue (77,9 % expérimentalement, contre 70 % attendu). Cela témoigne donc d'une dissociation incomplète de l'oxyde de niobium. Il n'y a donc qu'une partie du niobium introduit qui contribue à la formation de nouvelles liaisons dans le réseau, tandis que le reste forme un sous réseau O-Nb-O-Nb-O. On notera que ce sous-réseau a déjà été observé, pour des quantités en niobium plus élevées, par *Flambard et al.* [FLA04].

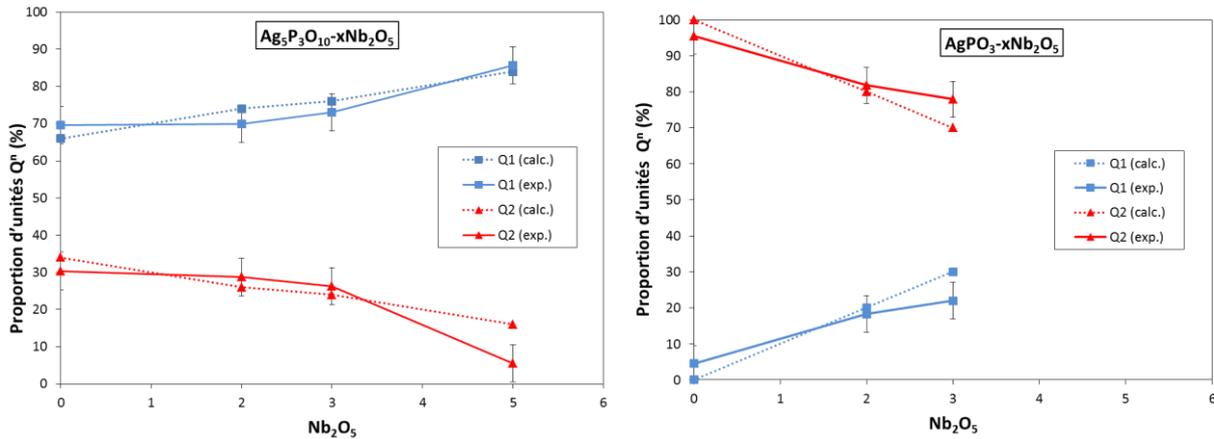


Figure 2.47. Evolution comparative des fractions en site Q^1 et Q^2 obtenues par le calcul et expérimentalement, en fonction de la teneur en Nb_2O_5 , dans les frites du système $Ag_5P_3O_{10-x}Nb_2O_5$ (gauche) et $AgPO_3-xNb_2O_5$ (droite).

Comme pour le niobium, on peut calculer la fraction d'espèces Q^n attendues pour les verres au bismuth. La Figure 2.48 présente une comparaison entre les fractions de sites calculées et les fractions obtenues expérimentalement par décomposition des spectres RMN MAS ^{31}P , et ceci en fonction de l'évolution du taux de bismuth dans les frites du système $AgPO_3$.

On peut constater que, pour toutes les compositions, la fraction d'espèces Q^2 obtenue expérimentalement est inférieure à celle attendue. Cependant cet écart peut être observé dès la fritte sans bismuth. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de groupes hydroxyles en forte quantité, comme cela avait pu être observé dans le cas de la fritte $AgPO_3$ sans bismuth. Le fait que ces groupes ont un impact sur le système $AgPO_3-Bi_2O_3$ seulement, et non sur le système $AgPO_3-Nb_2O_5$, peut s'expliquer par un pouvoir plus réticulant du niobium, mais aussi par le fait que le niobium n'est pas totalement dissocié dans ce système, ce qui masque l'effet de ces groupes hydroxyles. En ce qui concerne la dissociation du bismuth, compte tenu du fait que la proportion expérimentale d'unités de type Q^2 est plus basse qu'attendue, et que cette différence pourrait être due à la présence de groupes hydroxyles, on peut dire que l'oxyde de bismuth est totalement dissocié dans le réseau vitreux. L'intégralité du bismuth introduit participe donc à la création de nouvelles liaisons dans le réseau vitreux.

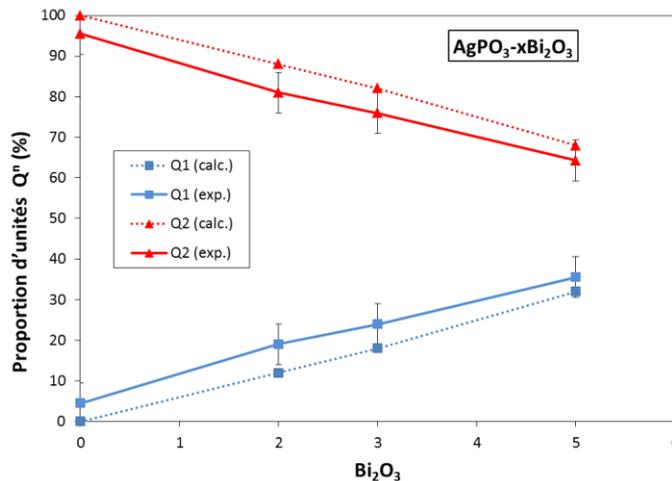


Figure 2.48. Evolution comparative des fractions en site Q^1 et Q^2 obtenues par le calcul et expérimentalement, en fonction de la teneur en Nb_2O_5 , dans les frites du système $AgPO_3-xBi_2O_3$.

5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons tout d'abord pu valider les hypothèses émises précédemment vis-à-vis de la coordinence du bismuth et du niobium dans nos verres. Nous avons ainsi montré qu'ils se trouvaient tous les deux en coordinence octaédrique, et que la théorie des unités de valence était bien applicable aux verres étudiés.

Nous avons ensuite pu mettre en évidence l'effet des agents de réticulation (Nb_2O_5 , Bi_2O_3) sur la structure des verres étudiés. L'introduction de ces oxydes dans les frites induit une augmentation de la quantité d'unités Q^1_1 , et donc une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux. De plus, au-delà d'une certaine teneur en niobium dans le système $AgPO_3$, on a pu montrer que le niobium n'était pas entièrement dissocié et ne participait donc pas totalement à la réticulation du réseau. En revanche, pour les autres configurations à base phosphatique étudiées, Nb_2O_5 et Bi_2O_3 contribuent pleinement à la polymérisation du réseau. Enfin, pour ce qui est des bases phospho-molybdiques, l'incertitude demeure quant à l'absence d'un sous-réseau à base niobium, l'approche théorique précédente ne permettant pas de répondre directement à cette question.

Après ajout d'iode, on peut observer une augmentation des longueurs moyennes de liaisons P-O et des angles O-P-O, traduisant une expansion du réseau vitreux pour accommoder les atomes d'iode volumineux. A une exception près, cette insertion d'iode n'a pas d'impact sur la répartition des unités Q^n dans les verres, le gain de polymérisation induit par les agents de réticulation étant bien conservé.

Concernant l'environnement de l'iode, une étude par absorption des rayons X de certaines compositions a montré que l'iode était entouré de 4 atomes d'argent, formant un

tétraèdre légèrement déformé. Cet environnement est donc très proche de celui observé dans le cas d'AgI sous forme cristalline, en ce qui concerne la première sphère de coordination.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés thermiques des verres étudiés. On cherchera en particulier à vérifier si l'effet de polymérisation observé dans le cadre de l'étude structurale est bien reflété par la température de transition vitreuse.

IV. Propriétés thermiques

1. Effet des agents de réticulation sur les propriétés thermiques des frites

a) Effet de l'ajout de Nb_2O_5

i. Système $Ag_5P_3O_{10}$

Les thermogrammes des frites du système $Ag_5P_3O_{10-x}Nb_2O_5$ sont présentés Figure 2.49, et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.6.

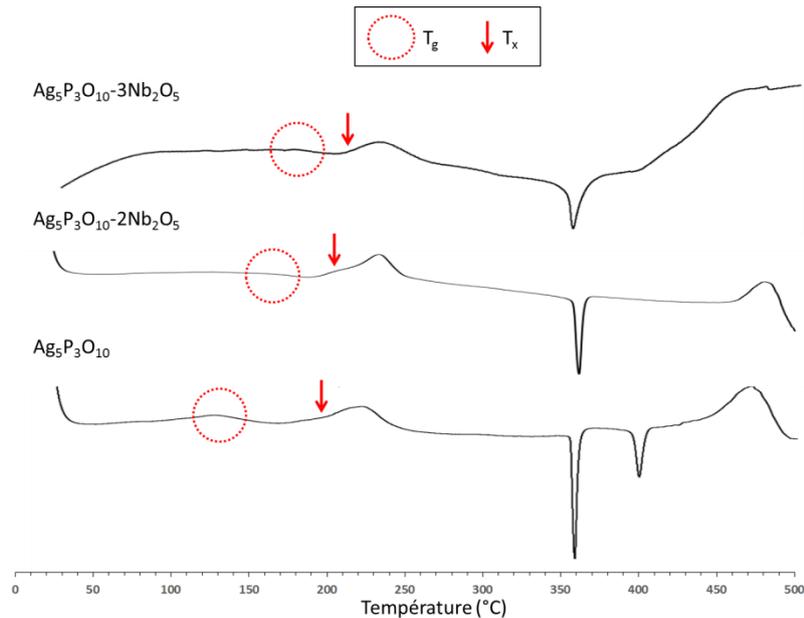


Figure 2.49. Thermogrammes DSC des frites du système $Ag_5P_3O_{10-x}Nb_2O_5$.

On peut observer une augmentation de la température de transition vitreuse lors de l'augmentation de la teneur en niobium. Cette augmentation est caractéristique de la rigidification du réseau vitreux entraînée par la création de nouvelles liaisons de type Q^1_1 via la réticulation. On notera cependant que l'augmentation de la température de transition vitreuse est également accompagnée d'une diminution du rapport $(T_x - T_g)/T_x$, ce qui se traduit par une diminution de la stabilité thermique des frites de type $Ag_5P_3O_{10}$ lors de l'ajout de Nb_2O_5 .

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	$(T_x - T_g)/T_x$
$Ag_5P_3O_{10}$	128	0,26
$Ag_5P_3O_{10-2}Nb_2O_5$	153	0,24
$Ag_5P_3O_{10-3}Nb_2O_5$	172	0,21

Tableau 2.6. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les frites du système $Ag_5P_3O_{10-x}Nb_2O_5$.

ii. Système $AgPO_3$

Les thermogrammes des frites du système $AgPO_3-xNb_2O_5$ sont présentés Figure 2.50, et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.7.

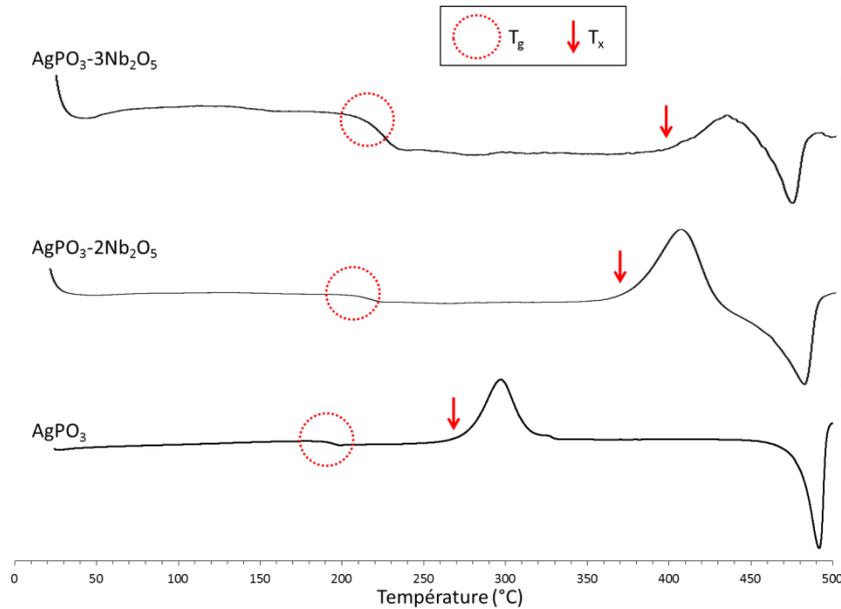


Figure 2.50. Thermogrammes DSC des frites du système $AgPO_3-xNb_2O_5$

Comme précédemment, on peut noter que l'ajout de niobium est suivi par une augmentation de la température de transition vitreuse, celle-ci passant de 193 °C pour une fritte sans niobium, à 214 °C pour une fritte contenant 3 %_{mol.} de Nb_2O_5 . Cependant, alors que dans le cas du système $Ag_5P_3O_{10}$ l'ajout de niobium induisait une moins bonne stabilité thermique, c'est l'inverse qui est observé ici, puisque le rapport $(T_x - T_g)/T_x$ passe de 0,36 pour une fritte sans niobium, à 0,46 pour la fritte à 3 %_{mol.}. En plus de jouer son rôle de réticulant, Nb_2O_5 permet donc aussi d'améliorer la stabilité thermique des frites du système $AgPO_3$.

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	$(T_x - T_g)/T_x$
$AgPO_3$	193	0,36
$AgPO_3-2Nb_2O_5$	207	0,44
$AgPO_3-3Nb_2O_5$	214	0,46

Tableau 2.7. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les frites du système $AgPO_3-xNb_2O_5$.

b) Effet de l'ajout de Bi_2O_3

Les thermogrammes des frites du système $\text{AgPO}_3\text{-xBi}_2\text{O}_3$ sont présentés Figure 2.51, et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.8.

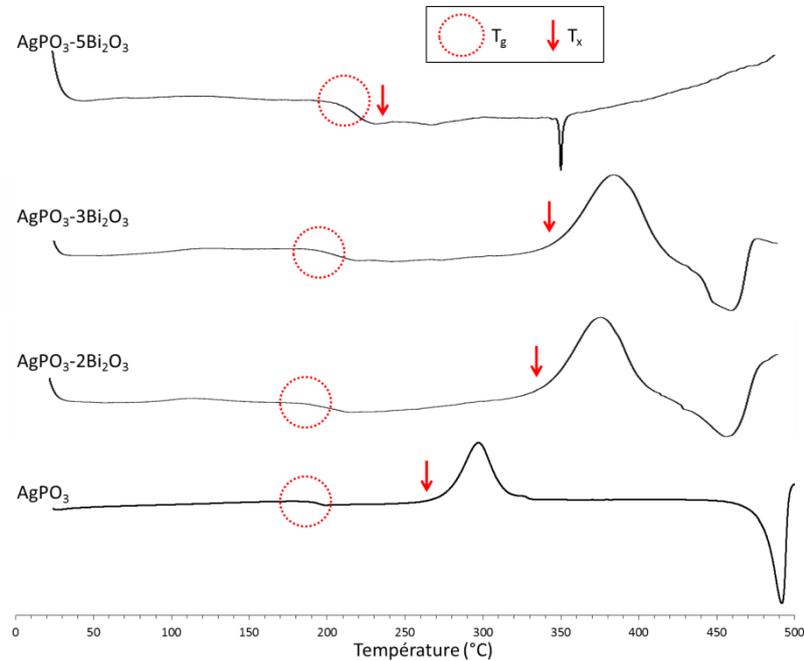


Figure 2.51. Thermogrammes DSC des frites du système $\text{AgPO}_3\text{-xBi}_2\text{O}_3$.

Comme c'était attendu, on peut noter que l'augmentation de la teneur en bismuth induit une augmentation de la température de transition vitreuse. On peut cependant remarquer que cette augmentation n'est pas visible avant 3 %_{mol.} en Bi_2O_3 , la T_g de la fritte à 2 %_{mol.} étant en effet identique à celle de la fritte sans bismuth. On notera tout de même que l'ajout de bismuth à cette teneur n'est pas sans effet sur les propriétés thermiques de la fritte puisque la stabilité thermique augmente nettement, le rapport $(T_x - T_g)/T_x$ passant de 0,36 pour la fritte sans bismuth à 0,44 pour la fritte à 2 %_{mol.}. En revanche, à partir de 5 %_{mol.}, la température de transition vitreuse n'augmente plus avec l'ajout de bismuth, et la stabilité thermique chute brutalement. L'utilisation de Bi_2O_3 comme agent de réticulation n'induit donc des effets positifs sur les propriétés thermiques des frites du système AgPO_3 que jusqu'à un certain point.

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	$(T_x - T_g)/T_x$
AgPO₃	193	0,36
AgPO₃-2Bi₂O₃	189	0,44
AgPO₃-3Bi₂O₃	207	0,58
AgPO₃-5Bi₂O₃	208	0,11

Tableau 2.8. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les frites du système $AgPO_3-xBi_2O_3$.

c) Effet de l'ajout de Nb₂O₅ sur les verres substitués P:Mo

Les thermogrammes des frites du système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5-x}Nb_2O_5$ sont présentés Figure 2.52 et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.9.

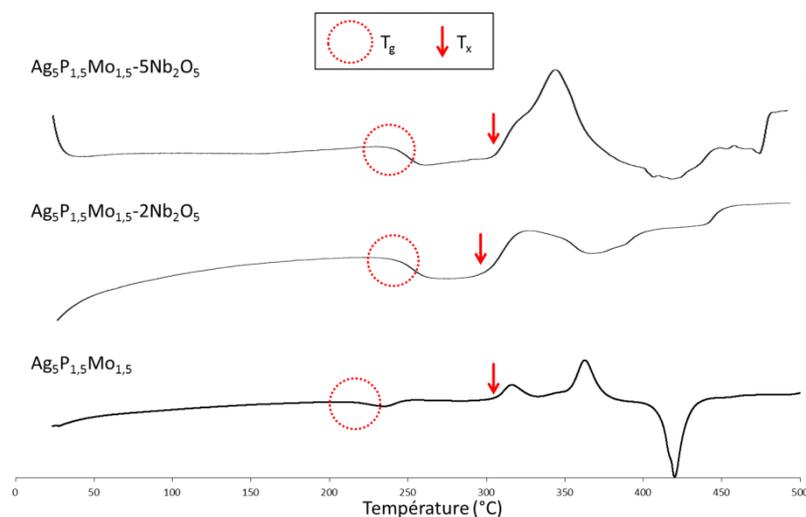


Figure 2.52. Thermogrammes DSC des frites du système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5-x}Nb_2O_5$.

Dans un premier temps, on peut remarquer que l'ajout de 2 %_{mol.} de Nb₂O₅ entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse, traduisant ainsi la rigidification du réseau vitreux associée à l'effet de réticulation recherché. A partir de 5 %_{mol.} cependant, on n'observe pas d'augmentation de T_g comme on aurait pu s'y attendre. L'effet du niobium sur la température de transition vitreuse atteint donc sa limite dès 2 %_{mol.}

On peut également noter que l'ajout de niobium au système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$ induit une diminution du rapport $(T_x - T_g)/T_x$ et donc de la stabilité thermique de ces frites. Les valeurs de ces rapports laissent donc présager une tendance à la dévitrification relativement élevée.

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	$(T_x - T_g)/T_x$
$Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$	213	0,30
$Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-2Nb_2O_5$	247	0,18
$Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb_2O_5$	243	0,20

Tableau 2.9. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les frites du système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb_2O_5$.

2. Effet de l'ajout de l'iode sur les propriétés thermiques des verres étudiés

a) Verres réticulés par Nb_2O_5

i. Système $AgI-Ag_5P_3O_{10}$

Les thermogrammes des verres du système $AgI-Ag_5P_3O_{10}-xNb_2O_5$ sont présentés Figure 2.53, et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.10. Pour comparaison, les températures caractéristiques obtenues pour les frites, sans iode, sont également rappelées dans ce tableau.

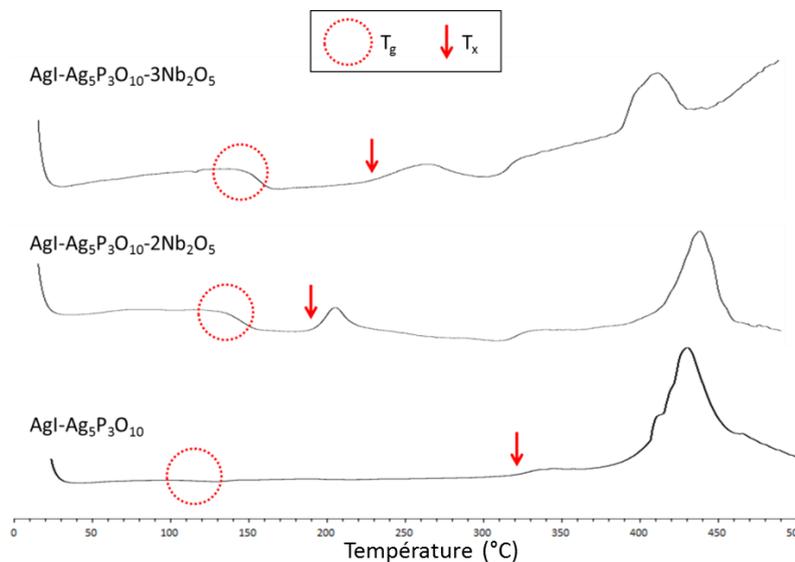


Figure 2.53. Thermogrammes DSC des verres du système $AgI-Ag_5P_3O_{10}-xNb_2O_5$.

Dans un premier temps, pour ces trois verres, on peut constater une chute significative de la température de transition vitreuse lors de l'ajout de l'iode. De plus, alors que les frites $Ag_5P_3O_{10}-2Nb_2O_5$ et $Ag_5P_3O_{10}-3Nb_2O_5$ présentaient des T_g différentes dues à la rigidification du réseau lors de l'augmentation de la teneur en niobium, après ajout d'iode cette différence a totalement disparu et les deux verres à l'iode présentent la même température de transition

vitreuse. Enfin, on peut noter une légère amélioration de la stabilité thermique des verres comparativement aux frites correspondantes pour les verres au niobium, et une amélioration significative de cette dernière pour le verre sans niobium.

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	T_g fritte (°C)	$(T_x - T_g)/T_x$	$(T_x - T_g)/T_x$ fritte
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀	103	128	0,67	0,26
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -2Nb ₂ O ₅	139	153	0,29	0,24
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -3Nb ₂ O ₅	138	172	0,34	0,21

Tableau 2.10. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du système AgI-Ag₅P₃O₁₀-xNb₂O₅.

ii. Système AgPO₃

Les thermogrammes des verres du système **AgI-AgPO₃-xNb₂O₅** sont présentés Figure 2.54 et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.11.

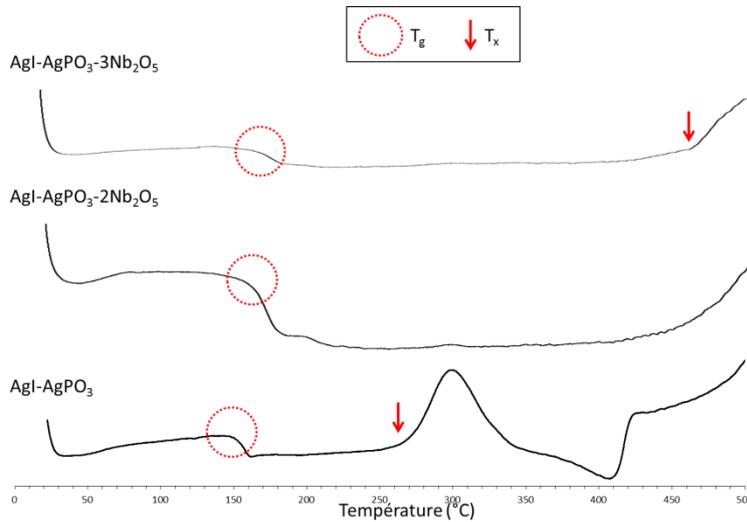


Figure 2.54. Thermogrammes DSC des verres du système AgI-AgPO₃-xNb₂O₅.

Comme précédemment, on observe pour les trois verres présentés une chute importante de la transition vitreuse lors de l'ajout d'iode. De plus, bien qu'on observe une différence de T_g entre le verre sans agent de réticulation et les verres contenant du niobium, la T_g de ces derniers semble plafonner à une valeur unique quelle que soit la teneur en Nb₂O₅, alors que celles des frites correspondantes augmentaient avec la teneur en agent de réticulation. Enfin, encore une fois, l'iode semble jouer un rôle positif sur la stabilité thermique de ces verres, puisque le rapport $(T_x - T_g)/T_x$ de ces trois compositions augmente significativement avec l'ajout d'iode.

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	T_g fritte (°C)	$(T_x - T_g)/T_x$	$(T_x - T_g)/T_x$ fritte
AgI-AgPO ₃	147	193	0,44	0,36
AgI-AgPO ₃ -2Nb ₂ O ₅	162	207	0,68	0,44
AgI-AgPO ₃ -3Nb ₂ O ₅	161	214	0,64	0,46

Tableau 2.11. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du système AgI-AgPO₃-xNb₂O₅.

b) Verres réticulés par Bi₂O₃

Les thermogrammes des verres du système AgI-AgPO₃-xBi₂O₃ sont présentés Figure 2.55, et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.12.

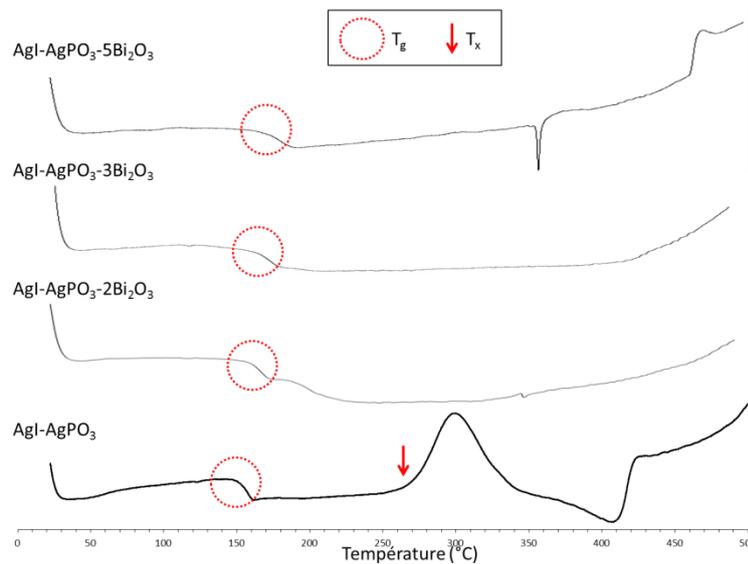


Figure 2.55. Thermogrammes DSC des verres du système AgI-AgPO₃-xBi₂O₃.

Une nouvelle fois, on peut noter une chute de la température de transition vitreuse importante lors de l'ajout d'iode. De même, bien que la T_g du verre sans bismuth soit plus faible que celles des verres contenant du bismuth, les températures de transition vitreuse des verres au bismuth plafonnent à la valeur de 165 °C, valeur très proche de celle observée dans le cas des verres du système AgI-AgPO₃-xNb₂O₅ (162 °C, cf. § IV.2.a.ii.). Comme précédemment, on observe une amélioration de la stabilité thermique des verres lors de l'ajout d'iode, avec une augmentation significative du rapport $(T_x - T_g)/T_x$, en particulier pour les verres contenant Bi₂O₃.

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	T_g fritte (°C)	$(T_x - T_g)/T_x$	$(T_x - T_g)/T_x$ fritte
AgI-AgPO ₃	147	193	0,44	0,36
AgI-AgPO ₃ -2Bi ₂ O ₃	165	189	0,67	0,44
AgI-AgPO ₃ -3Bi ₂ O ₃	164	207	0,67	0,58
AgI-AgPO ₃ -5Bi ₂ O ₃	165	208	0,67	0,11

Tableau 2.12. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du système AgI-AgPO₃-xBi₂O₃.

c) Verres substitués P:Mo et réticulés par Nb₂O₅

Les thermogrammes des verres du système AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb₂O₅ sont présentés Figure 2.56 et les températures caractéristiques extraites sont récapitulées dans le Tableau 2.13.

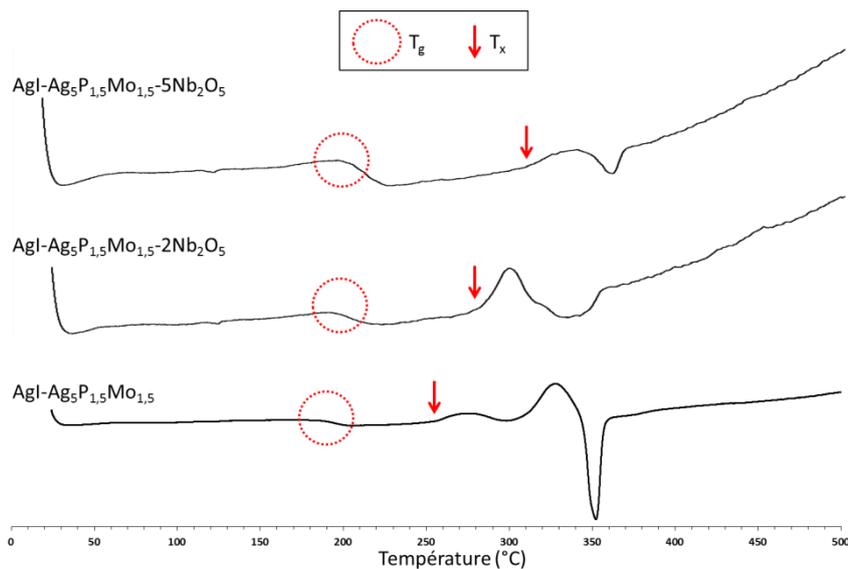


Figure 2.56. Thermogrammes DSC des frites du système AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb₂O₅.

Comme pour les systèmes précédents, l'ajout d'iode se traduit par une chute de la température de transition vitreuse. Cette fois-ci en revanche, cette dernière ne plafonne pas quelle que soit la teneur en agent de réticulation, puisqu'on peut constater qu'elle augmente avec la teneur en Nb₂O₅. De même, bien que la stabilité thermique des verres contenant du niobium soit plus élevée que celles de leurs frites respectives, l'ajout d'iode à la fritte Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} induit une diminution du rapport $(T_x - T_g)/T_x$.

Composition	T_g (°C) (± 2 °C)	T_g fritte (°C)	$(T_x - T_g)/T_x$	$(T_x - T_g)/T_x$ fritte
AgI-Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5}	187	213	0,22	0,30
AgI-Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} -2Nb ₂ O ₅	191	247	0,32	0,18
AgI-Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} -5Nb ₂ O ₅	203	243	0,34	0,20

Tableau 2.13. Récapitulatif des températures caractéristiques pour les frites du système AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb₂O₅.

3. Discussion des résultats

De manière générale, les résultats présentés montrent un effet significatif des agents de réticulation (niobium et bismuth) sur les propriétés thermiques des frites, et en particulier sur leurs températures de transition vitreuse. En effet, la rigidification du réseau induite par la réticulation entraîne une augmentation de la T_g des frites. On peut également se demander qui du bismuth ou du niobium présente la plus grande efficacité sur la rigidification du réseau. Pour cela on peut comparer les températures de transitions vitreuses des frites après ajout des agents de réticulation. Le bismuth et le niobium ne présentent cependant pas la même charge, ils n'apportent donc pas le même nombre d'oxygènes dans le réseau vitreux. Afin d'être le plus représentatif possible, on ne comparera donc pas à teneur molaire équivalente, mais plutôt à nombre d'oxygènes apportés équivalent. On présente ainsi Figure 2.57 l'évolution de la température de transition vitreuse des frites du système AgPO₃ en fonction du nombre d'oxygène apportés par le niobium et le bismuth. On peut voir que pour les valeurs pour lesquelles on possède les données pour les deux agents de réticulation, les températures de transition vitreuse obtenues sont très proches l'une de l'autre, les variations observées étant de l'ordre des erreurs de mesure. Dans le cas du système AgPO₃, il semblerait donc que le bismuth et le niobium présentent la même efficacité en ce qui concerne la rigidification du réseau. Cet effet sur la T_g est cependant relativement limité puisqu'elle n'augmente que de 21 °C, en raison de la quantité limitée d'oxyde que l'on peut introduire dans le verre AgPO₃.

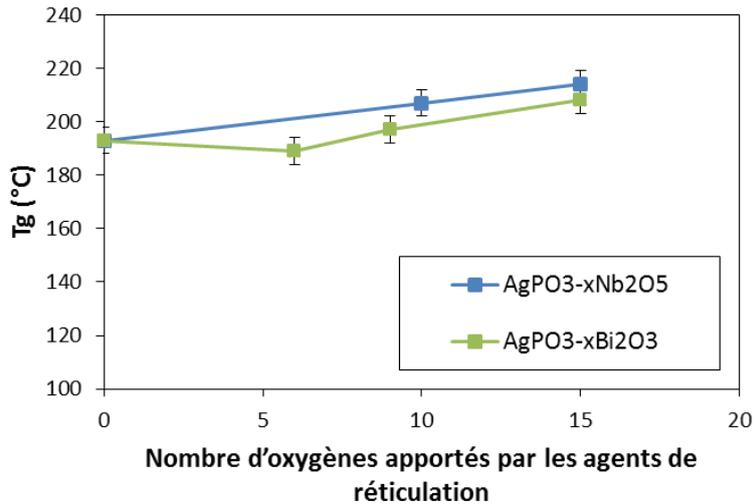


Figure 2.57. Evolution de la température de transition vitreuse des frites du système $AgPO_3$ en fonction du nombre d'oxygènes apportés par le niobium et le bismuth.

L'ajout d'iode à ces frites entraîne ensuite plusieurs points qui méritent d'être discutés de manière plus approfondie. Dans un premier temps, l'introduction d'iode entraîne systématiquement une chute brutale de la température de transition vitreuse des verres étudiés. Cette chute a déjà pu être observée au cours d'autres travaux [LEM14-SID00], et peut être attribuée à la diminution des forces électrostatiques entre les groupes de phosphates, causée par l'introduction d'entités AgI volumineuses. En effet, bien que cette introduction n'ait pas d'effet sur le degré de polymérisation des verres (à l'exception notable du verre $AgI-Ag_5P_3O_{10}-2Nb_2O_5$), elle affecte la géométrie des tétraèdres PO_4 , augmentant également la longueur moyenne des liaisons $Ag-O$ et affaiblissant ainsi le réseau vitreux. Ceci explique la diminution de la température de transition vitreuse.

Il a également été noté qu'après ajout d'iode, l'effet des agents de réticulation sur la température de transition vitreuse est limité. En effet, à l'exception des verres du système $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$, pour lesquels la T_g augmente avec la teneur en Nb_2O_5 , les températures de transition vitreuse des autres verres plafonnent (de l'ordre de 165 °C pour les verres du système $AgPO_3$, et de l'ordre de 140 °C pour les verres du système $Ag_5P_3O_{10}$) quelles que soient les teneurs en agent de réticulation. Ceci va à l'encontre des résultats de RMN présentés § III, et qui montraient que le degré de polymérisation de ces verres augmentait avec la quantité d'agent de réticulation, et ce même dans le cas des verres à l'iode. Il sera donc intéressant de voir si cet effet limité pour les verres à l'iode se reflétera également sur les propriétés de durabilité chimique de ces verres, et si l'évolution de la température de transition vitreuse peut être retenue comme un indicateur acceptable pour évaluer la résistance à l'altération.

Enfin, à l'exception du verre $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$, on a pu constater que l'ajout d'iode était suivi par une augmentation du rapport $(T_x - T_g)/T_x$, se traduisant par une amélioration de la

stabilité thermique de ces verres. Encore une fois, ce phénomène a déjà été observé par le passé [GRO92-LEM14] et a pu être expliqué dans le cas des verres du système $(\text{AgI})_{0,2}-(\text{AgPO}_3)_{0,8}$ par une augmentation de l'énergie d'activation des cristallisations, calculée par la méthode Kissinger [KIS56], de 120 kJ.mol^{-1} pour le verre sans iode, à 340 kJ.mol^{-1} pour le verre avec iode. De plus, les résultats montrent que, de manière générale, les verres du système AgPO_3 sont plus stables thermiquement que ceux du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Ceci peut s'expliquer par le degré de polymérisation des verres. En effet, les travaux précédents [LEM13] ont montré qu'il était impossible d'obtenir un verre pour des rapports $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ trop élevés, les matériaux obtenus étant systématiquement cristallisés.

4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que l'effet des agents de réticulation sur les propriétés thermiques est visible dans le cas des frites, la rigidification du réseau induite par la réticulation étant accompagnée d'une augmentation de la température de transition vitreuse. De plus, nous avons montré que le bismuth et le niobium présentent quasiment la même efficacité vis-à-vis de la rigidification de ce réseau.

Nous avons également pu montrer que l'ajout d'iode s'accompagne d'une chute brutale de la température de transition vitreuse, ainsi que d'une amélioration de la stabilité thermique des verres. Enfin, dans le cas des verres purement phosphatiques (sans molybdène), nous avons montré que l'ajout d'iode entraîne un plafonnement des températures de transition vitreuse, quelles que soient les teneurs en agent de réticulation.

V. Conclusion

Afin d'améliorer les propriétés de durabilité chimique de verres de phosphate, des verres réticulés ont été synthétisés. Il a ensuite été possible d'introduire 12 %_{mass.} d'iode dans ces verres sans volatilisation significative. Les études microstructurales ont permis de déterminer les limites d'incorporation des deux agents de réticulation sélectionnés (Nb₂O₅ et Bi₂O₃) en présence d'iode, et en fonction du système étudié. Ces agents ont été choisis pour la grande polarisabilité des cations, étant attendu que celle-ci ait une influence sur leurs limites d'incorporation. Ces dernières sont reportées dans le Tableau 2.14.

Système	Limite d'incorporation de l'agent de réticulation en présence d'iode (% _{mol.}) (<i>experimental</i>)		
	Nb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ [LEM13]
AgPO ₃	1,6 (1,0)	2,4 (2,0)	< 0,4
Ag ₅ P ₃ O ₁₀	2,4 (1,8)	< 1,6 (< 1,1)	~ 0,5
Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5}	> 4,0 (3,8)	< 1,6 (< 1,3)	-

Tableau 2.14. Limites d'incorporation de Nb₂O₅ et Bi₂O₃ en fonction du système considéré, pour une teneur de 12 %_{mass.} en iode.

Les différences de limites d'incorporation en fonction des systèmes ont ensuite été discutées vis-à-vis de la théorie des unités de valence. Cette théorie explique notamment que le bismuth forme plus facilement des liaisons dans des réseaux vitreux de rapport O/P bas (tel que AgPO₃, pour lequel O/P = 1), tandis que le niobium forme plus facile des liaisons dans des réseaux de rapport O/P plus élevé (tel que Ag₅P₃O₁₀, pour lequel O/P = 1,66). De plus, les limites étant plus élevées que celles obtenues dans le cas de l'utilisation d'Al₂O₃ [LEM13], dont le cation Al³⁺ est moins polarisable que Bi³⁺ et/ou Nb⁵⁺, l'hypothèse selon laquelle l'incorporation d'un agent de réticulation est facilitée par une plus grande polarisabilité a pu être validée.

L'impact de ces agents de réticulation sur la structure et les propriétés thermiques des verres a ensuite été étudié. L'augmentation du degré de polymérisation du réseau vitreux lors de l'ajout de ces agents de réticulation a ainsi été confirmée par RMN. Dans le cas des frites, cela se traduit également par une augmentation de la température de transition vitreuse, le cas des verres à l'iode étant plus nuancé (voir ci-après). Les analyses structurales ont également montré que l'ajout d'iode entraîne une expansion du réseau vitreux se traduisant par une augmentation des longueurs moyennes de liaisons P-O et des angles O-P-O. De plus, les résultats EXAFS montrent que l'iode est entouré de 4 atomes d'argent, comme c'est le cas pour la première sphère de coordination de AgI cristallin.

Concernant l'impact de l'iode sur la polymérisation du réseau, à une exception près, l'ajout d'iode entraîne pas de variation de la répartition des unités Q^n et n'affecte donc pas le degré de réticulation des verres. Les analyses thermiques montrent cependant qu'en présence d'iode, quelle que soit la teneur en agent de réticulation, la température de transition vitreuse reste la même, ce qui paraît contradictoire avec les résultats structuraux. Enfin, les analyses thermiques ont également montré que l'introduction d'iode dans les frittés améliorait la stabilité thermique des verres.

Dans la suite de ce manuscrit, on cherchera à vérifier si ces agents de réticulation ont bien l'effet attendu sur les propriétés de durabilité chimique des verres de phosphates d'argent, et en particulier si l'effet visible sur la structure est bien reflété par la résistance à l'altération en milieu aqueux de ces verres.

CHAPITRE III : ALTERATION DES VERRES

Dans ce chapitre, on cherchera à vérifier si les modifications du réseau vitreux des verres de phosphate d'argent visant à accroître leur degré de polymérisation ou à changer la nature de ce réseau ont bien un effet positif sur leur résistance à l'altération. En effet, dans le chapitre précédent, on a pu montrer en particulier que malgré l'augmentation du degré de polymérisation induite par l'ajout d'agents de réticulation, en présence d'iode la température de transition vitreuse était affectée de façon relativement limitée. On cherche donc à présent à voir si cela se traduit également sur les propriétés de durabilité chimique de ces verres.

I. Méthodologie

1. Démarche

a) Délimitation du domaine d'étude

Comme cela a déjà été évoqué (cf. Chapitre 1), le mécanisme d'altération du verre borosilicaté R7T7 en milieu aqueux se décompose en trois grandes étapes : une phase d'hydrolyse, associée à un régime d'altération initial (V_0), une phase stationnaire, aussi appelée régime d'altération résiduel (V_R), due à l'apparition d'une couche « passivante » résultat d'un équilibre cinétique entre des réaction d'hydrolyse et de recondensation, et enfin une reprise éventuelle d'altération due à la précipitation de phases secondaires. Même si cette évolution ne saurait être généralisable dans l'absolu à d'autres types de verres, et en particulier aux verres de phosphates, les principes méthodologiques de l'étude de la durabilité chimique ont néanmoins été repris : étude des premiers stades de l'altération, à faible progrès de réaction, puis étude des stades plus avancés. Ainsi, nous chercherons en particulier à déterminer si les oxydes sélectionnés pour renforcer la durabilité chimique des verres de phosphates conduisent à l'apparition d'un régime d'altération résiduel, caractérisé par une chute de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la vitesse de dissolution correspondant aux premiers stades de l'altération, et donc à un gain de durabilité significatif.

Dans un premier temps, on s'intéressera ainsi au régime d'altération initial en eau pure, puis au régime d'altération résiduel dans les mêmes conditions, et enfin on étudiera l'influence du milieu sur le régime résiduel.

A chaque étape, on étudiera en particulier l'effet du système étudié ($AgPO_3$, $Ag_5P_3O_{10}$ ou $Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}$) sur les vitesses d'altération, puis l'effet des agents de réticulation sur les verres phosphatiques et enfin l'effet de la combinaison entre la substitution du phosphore par le molybdène et l'utilisation d'un agent de réticulation. Par analogie avec le cas des verres borosilicatés destinés au conditionnement des solutions de produits de fission, on désignera par V_0 la vitesse correspondant aux premiers stades de l'altération et V_R , celle obtenue à plus fort progrès.

b) Choix des verres étudiés

La durée des tests permettant d'étudier le régime d'altération initial étant relativement courte, tous les verres décrits précédemment ont pu être investigués. En ce qui concerne le régime d'altération résiduel, les tests étant plus longs, il a été nécessaire de faire une sélection. Ainsi, et afin de pouvoir comparer les différents agents de réticulation entre eux, les compositions retenues sont les suivantes :

- AgI-AgPO₃
- AgI-AgPO₃-2Bi₂O₃
- AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅
- AgI-Ag₅P₃O₁₀
- AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅
- AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}
- AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-2Nb₂O₅
- AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅

2. Méthode expérimentale

a) Protocoles de lixiviation

L'altération des verres est étudiée en effectuant des tests de lixiviation. Ces tests peuvent être réalisés en mode statique ou dynamique, ce qui implique dans ce deuxième cas un renouvellement de la solution d'altération au cours du test. Afin de faciliter la mise en place de ces tests, nous avons fait le choix de les réaliser en mode statique, sans renouvellement de solution.

i. Tests à faible progrès d'altération (V_0)

Le dispositif utilisé pour l'étude du régime d'altération initial est présenté Figure 3.1. Afin de se concentrer uniquement sur le régime d'altération initial, on cherche à obtenir dans le réacteur un rapport S/V (surface de verre sur volume de solution) de l'ordre de 0,1 cm⁻¹. Ce faible rapport permet en effet de limiter la concentration des espèces relâchées en solution et ainsi d'éviter les phénomènes de saturation qui mènent à la précipitation de phases secondaires ou la formation de pellicules d'altération pouvant présenter des propriétés passivantes. Pour obtenir ce rapport S/V, une quantité de verre suffisante est broyée et tamisée afin de recueillir la fraction comprise entre 63 et 125 µm, puis la surface spécifique du verre est déterminée par méthode BET (adsorbat : N₂) sur un équipement de marque *Micrometrics Gemini 2360*.

La quantité de verre souhaitée est alors pesée et introduite dans le réacteur. Le test se déroule en eau ultra pure (MilliQ) à 50 °C (température jugée majorante pour ces matériaux en situation de stockage compte tenu du caractère peu thermique de la décroissance radioactive de

l'iode 129), sous forte agitation (afin d'éviter les phénomènes de saturation) et sur une durée de 3 jours. Des prélèvements de la solution d'altération sont réalisés à intervalles réguliers, d'abord rapprochés, pour obtenir le maximum d'informations sur les premiers instants de l'altération, puis plus éloignés. Le pH est également relevé à chaque prélèvement. Enfin, une fois le test terminé, la solution est filtrée et la poudre récupérée pour être observée au MEB. Compte tenu des très faibles quantités de poudre récupérées par filtration à la fin des tests, celles-ci n'ont pas été caractérisées par DRX, et les phases formées sont déduites uniquement des analyses microscopiques. Les prélèvements réalisés sont envoyés pour analyse ICP-MS des éléments choisis. Dans notre cas, ces éléments sont l'argent, le phosphore, l'iode et un dernier élément spécifique à chaque verre (Bi, Nb, Mo).

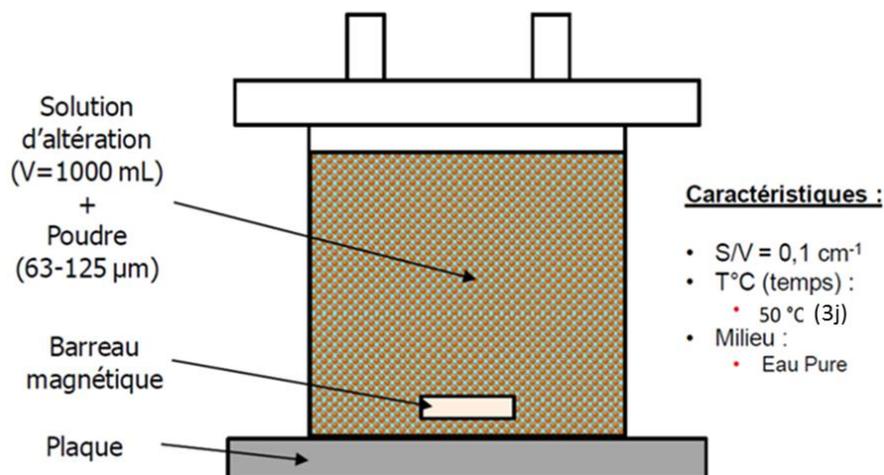


Figure 3.1. Schéma du dispositif utilisé pour l'étude du régime d'altération initial (V_0) [LEM13].

ii. Tests à fort progrès d'altération (V_R)

Le dispositif utilisé pour l'étude du régime d'altération résiduel est présenté Figure 3.2. Afin de favoriser l'apparition d'un régime résiduel, on se place dans ces conditions favorables à la saturation du milieu, avec un rapport S/V élevé, de l'ordre de 80 cm⁻¹. Pour ceci, comme précédemment, une quantité de verre suffisante est broyée et tamisée afin de recueillir la fraction comprise entre 20 et 40 µm, puis la surface spécifique du verre est déterminée par méthode BET. On notera qu'on choisit ici une fraction granulométrique plus basse afin d'obtenir une surface spécifique plus élevée, et ainsi minimiser la masse de verre à préparer.

La quantité de verre souhaitée en ensuite introduite dans le réacteur. Afin de pouvoir caractériser au mieux la pellicule d'altération se formant au cours de ce test, on introduit également un morceau de verre massif. La surface de verre due au massif est de l'ordre de 100 mm², soit très inférieure à la surface totale développée par la poudre qui est de l'ordre de 0,8 m². Le relâchement des éléments en solution est donc principalement dû au verre introduit sous forme de poudre, et le bloc massif peut être négligé lors du calcul de la vitesse d'altération.

Le test se déroule à 50 °C, sur une durée de 56 jours minimum. Selon les conditions choisies, la solution d'altération sera soit de l'eau ultra pure (MilliQ), soit de l'eau du COx (cf. § suivant). Notons également qu'à la différence des tests destinés à suivre les faibles progrès d'altération, le milieu n'est pas agité pour favoriser les phénomènes de saturation. Comme précédemment, des prélèvements de la solution d'altération sont réalisés à intervalles réguliers et le pH est relevé. A la fin du test, la solution est filtrée et la poudre est récupérée pour être analysée par DRX et au MEB. Les massifs font également l'objet d'observations MEB, afin de déterminer précisément l'épaisseur de la pellicule d'altération. Enfin, les prélèvements réalisés sont analysés par ICP-MS, ou bien par chromatographie ionique (cas du chlore, présent dans l'eau du COx).

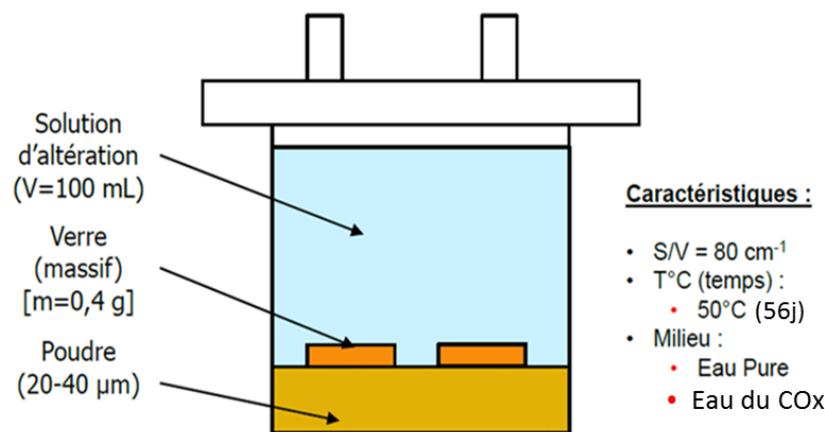


Figure 3.2. Schéma du dispositif utilisé pour l'étude du régime d'altération résiduel (V_R) en eau pure [LEM13].

iii. Synthèse de l'eau du COx

L'eau du COx, qui est une eau en équilibre avec le milieu argileux du site de stockage envisagé, est obtenue par synthèse. Sa composition exacte dépend de la température envisagée. Pour des tests à 50 °C, cette composition est détaillée dans le Tableau 3.2 [JOL09]. On notera que cette composition, utilisée actuellement au CEA, a été adaptée à partir des calculs réalisés initialement par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières).

	[Na]	[K]	[Ca]	[Mg]	[Sr]	[Cl]	[SO ₄]	[HCO ₃ ⁻]	[Si]
mol.L⁻¹	0,0420	0,0010	0,0099	0,0041	0,0002	0,0410	0,0140	0,0038	0,0004
g.L⁻¹	966	39	397	100	18	1454	449	107	11

Tableau 3.2. Composition théorique de l'eau synthétique du COx à 50 °C [JOL09].

La préparation de cette eau est réalisée à température ambiante à partir des sels suivants : NaHCO₃, Na₂SO₄, Na₂SiO₃.9H₂O, NaCl, KCl, CaCl₂.2H₂O, MgCl₂.6H₂O et SrCl₂.6H₂O. Ceux-ci

sont pesés et introduits (sauf le métasilicate, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dans une fiole contenant de l'eau ultra pure (MilliQ). Le flacon est ensuite fermé et agité jusqu'à dissolution totale des sels, puis le pH est mesuré et ajusté à 6,52 par bullage d'un mélange H_2 (5 %) + CO_2 (95 %). Le métasilicate est ensuite pesé et introduit, et le volume final est ajusté avec de l'eau ultra pure. Après dissolution du métasilicate, le pH est à nouveau mesuré et ajusté à 6,65. La solution est ensuite stockée à l'abri de la lumière, et doit être rapidement utilisée. Au besoin, un bullage peut être effectué à nouveau pour ajuster le pH juste avant utilisation.

b) Exploitation des résultats

i. Notion d'élément traceur

Lors de l'exploitation des résultats des tests de lixiviation, il est important de prendre en compte la notion d'élément traceur. En effet, il arrive qu'au cours de l'altération, des phases secondaires précipitent et/ou qu'une pellicule d'altération se forme. Ces phases captent une partie des éléments du verre, qui ne se retrouvent alors pas en solution. Un calcul de vitesse d'altération basé uniquement sur la concentration en éléments non traceurs présents en solution peut donc sous-estimer la véritable altération du verre considéré. Une analyse du solide post-altération (par DRX ou par observations MEB), est donc nécessaire afin de déterminer les éventuelles phases précipitées et pouvoir mesurer, le cas échéant, une épaisseur altérée.

Dans le cas où plusieurs éléments peuvent être traceurs, on prendra plutôt en compte l'élément formateur de réseau (dans notre cas le phosphore ou le molybdène), qui sont alors plus représentatif de l'altération du réseau vitreux en lui-même. Enfin, dans le cas où aucun élément n'est traceur, on pourra se baser sur l'épaisseur des pellicules d'altération formées, observées au MEB et mesurées à l'aide du logiciel de traitement d'image FIJI [SCH12], afin d'en déduire une vitesse d'altération.

ii. Calcul de la vitesse d'altération

A partir des éléments relâchés en solution

A partir des concentrations de chaque élément en solution mesurées par ICP, on peut calculer la perte de masse normalisée (PMN) pour chaque élément. La perte de masse normalisée pour un élément PMN_i correspond à la perte de masse, par unité de surface, attendue pour l'ensemble du verre si tous les composants se dissolvent à la même vitesse que (i). On notera cependant que les verres considérés présentant des altérations importantes, le calcul de ces PMN doit prendre en compte la modification de la surface d'altération (correspondant au front de dissolution, c'est-à-dire à l'interface verre sain/solution) au cours du temps. On utilise ainsi un

modèle appelé « modèle de la sphère rétrécissante » [JEG00] qui, en considérant une altération congruente à l'élément « i », se traduit par l'équation suivante :

$$PMN_i (g \cdot m^{-2}) = \frac{3 \cdot (1 - (1 - \%alt_i)^{1/3})}{S_{BET}}$$

Avec :

- PMN_i la perte de masse normalisée calculée pour l'élément i.
- S_{BET} la surface spécifique mesurée par BET en $m^2 \cdot g^{-1}$.
- $\%alt_i$ la fraction de verre altérée sur la base de l'élément i donnée par la formule :

$$\%alt_i = \frac{C_i^t * V^t + \sum_{a=1}^{t-1} C_i^a * v^a}{m_{verre} * \%mass_i}$$

Avec :

- t le temps (en jours) entre le début de l'essai et le prélèvement analysé.
- C_i^t et V^t les concentrations en élément i et les volumes de solution prélevées à l'instant t.
- m_{verre} la masse initiale de verre
- $\%mass_i$ le pourcentage massique de l'élément i présent dans le verre au début de l'essai.

On peut ensuite calculer la vitesse d'altération V sur la base du relâchement d'un élément traceur i selon l'équation :

$$V = \frac{PMN_{i,t} - PMN_{i,t \text{ initial}}}{t - t_{\text{initial}}}$$

Avec :

- V la vitesse d'altération (en $g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$)
- PMN_i la perte de masse normalisée (en $g \cdot m^{-2}$) sur la base de l'élément i à l'échéance t (en jours)

Les vitesses d'altération déterminées par cette méthode sont généralement données avec une incertitude de l'ordre de 10 %.

A partir de l'épaisseur de la pellicule d'altération

Dans le cas où aucun élément ne peut servir de traceur, on peut calculer la vitesse d'altération à partir de l'épaisseur de la pellicule d'altération. La justesse du calcul de vitesse repose alors sur l'hypothèse d'un processus de transformation isovolumique au cours de l'altération (ce dernier sera postulé quel que soit le cas de figure selon l'usage courant en la matière).

La pellicule, observée au MEB, est mesurée à l'aide du logiciel de traitement d'image FIJI [SCH12]. Compte tenu de l'irrégularité des pellicules d'altération, cinq mesures sont faites pour chaque échantillon, donnant ainsi une épaisseur moyenne. La vitesse d'altération est ensuite calculée selon la formule suivante :

$$V = \frac{e \times \rho}{t}$$

Avec :

- V la vitesse d'altération (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)
- e l'épaisseur mesurée (en μm)
- ρ la masse volumique du verre (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- t la durée totale du test

Les masses volumiques n'ayant pas fait l'objet de mesures systématiques pour chaque échantillon, on considère une masse volumique moyenne, sur la base des valeurs reportées dans les travaux de *Lemesle et al.* [LEM13]. Pour des verres similaires, réticulés par l'alumine au lieu du niobium ou du bismuth, et pour des teneurs en iode proche de celle considérée ici (12 %_{mass.}), il reportait ainsi des valeurs de l'ordre de $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour les verres du système AgI-AgPO₃, et de l'ordre de $5,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour les verres du système AgI-Ag₅P₃O₁₀ (Tableau 3.3). Il montrait également que l'ajout d'un agent de réticulation avait peu d'impact sur ces masses volumiques. Les quelques valeurs obtenues pour les verres présentés dans ce manuscrit de thèse (dans le cas où la mesure a été réalisée) étant cohérentes avec celles obtenues par *Lemesle et al.*, on retiendra donc ces deux valeurs comme masses volumiques moyennes pour le calcul de la vitesse d'altération.

Teneur en iode (% _{mass.})	Densité	
	AgI-AgPO ₃ -3Al ₂ O ₃	AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -0,9Al ₂ O ₃
10,5	4,89	5,56
14,0	4,99	5,62

Tableau 3.3. Densité des verres de phosphate d'argent réticulés par l'alumine [LEM13].

II. Etude du régime d'altération initial

1. Influence du système choisi sur la vitesse d'altération initiale

On cherche dans un premier temps à déterminer l'influence du type de système choisi sur l'altération à court terme des verres étudiés. On compare ainsi les verres AgI-AgPO₃, AgI-Ag₅P₃O₁₀ et AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}, sans agent de réticulation.

a) Analyse du solide post-altération

On présente Figure 3.3 les images MEB, réalisées en mode BSE, des verres AgI-AgPO₃, AgI-Ag₅P₃O₁₀ et AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 3 jours.

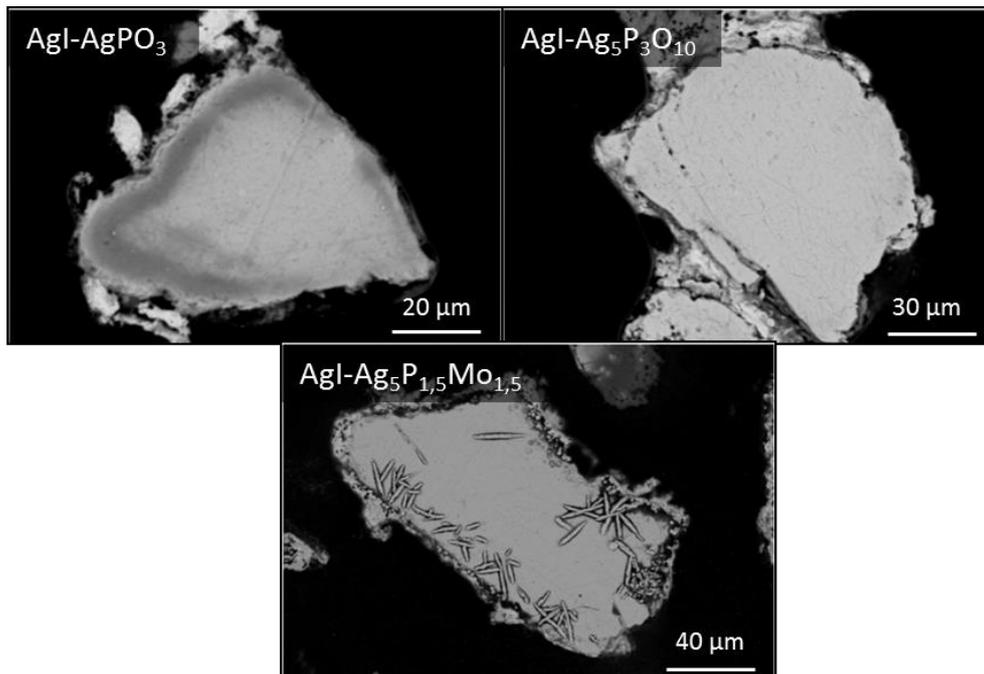


Figure 3.3. Micrographies MEB, prises en mode BSE, des verres AgI-AgPO₃, AgI-Ag₅P₃O₁₀ et AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} après altération en eau pure à 50 °C ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$), sur une période de 3 jours.

Dans un premier temps, on peut voir que ces trois verres présentent une pellicule d'altération. Dans les trois cas, cette pellicule est peu adhérente et une partie significative est partie lors du polissage. Concernant le verre AgI-AgPO₃, on peut également voir que le grain présente une zone assombrie qui précède la pellicule d'altération. De plus, pour le verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}, on remarque la présence d'une phase secondaire précipitée sous la forme d'aiguilles et donc vraisemblablement cristallisée.

Des cartographies élémentaires de ces pellicules ont été réalisées lors de l'analyse microscopique afin d'identifier de manière plus précise la nature de ces dernières. On présente dans un premier temps la cartographie du verre AgI-AgPO₃ Figure 3.4.

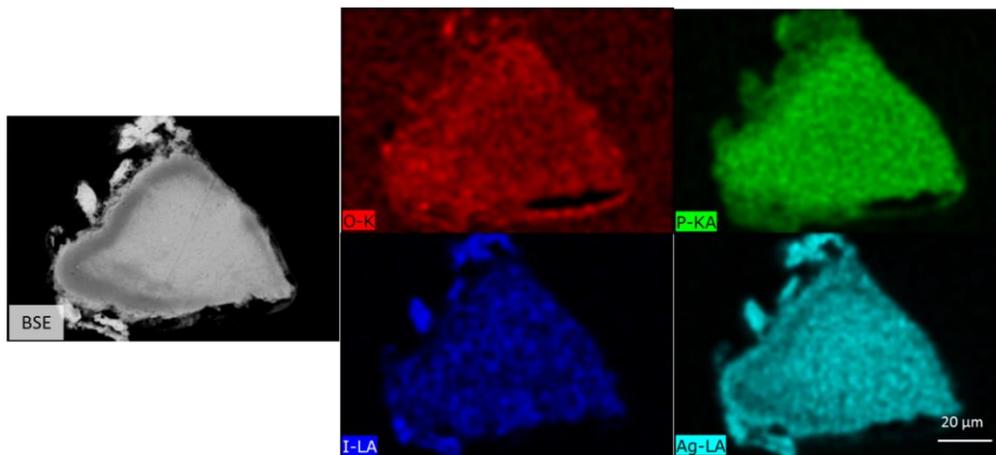


Figure 3.4. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre AgI-AgPO_3 après altération en eau pure pendant 3 jours à $50\text{ }^\circ\text{C}$ ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

Cette cartographie montre que la pellicule d'altération de ce verre est composée majoritairement d'argent et d'iode, et est appauvrie en phosphore et en oxygène comparativement au verre sain. Il semblerait donc que cette pellicule soit composée majoritairement d'AgI, et d'un composé à base de phosphore en plus petite quantité. Rappelons que compte tenu de la faible quantité de verre récupérée par filtration après altération, propre aux tests à faible progrès de réaction, cette phase n'a pas pu être identifiée plus précisément par diffraction des rayons X. L'altération d'un verre équivalent (i.e. système AgPO_3), mais contenant $17,5\text{ \%}_{\text{mass}}$ en iode, réalisée par T. Lemesle [LEM13], montrait qu'il se formait une phase de type $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ en plus d'AgI. Il est donc probable qu'il s'agisse ici de la même phase. Concernant la zone assombrie en bordure de grain, visible en BSE, on peut voir que celle-ci correspond à un léger appauvrissement en argent, qui peut s'expliquer par le fait que l'argent intervient dans les deux phases cristallisées formées, et est donc particulièrement consommé au cours de l'altération.

La cartographie élémentaire du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ altéré est présentée Figure 3.5.

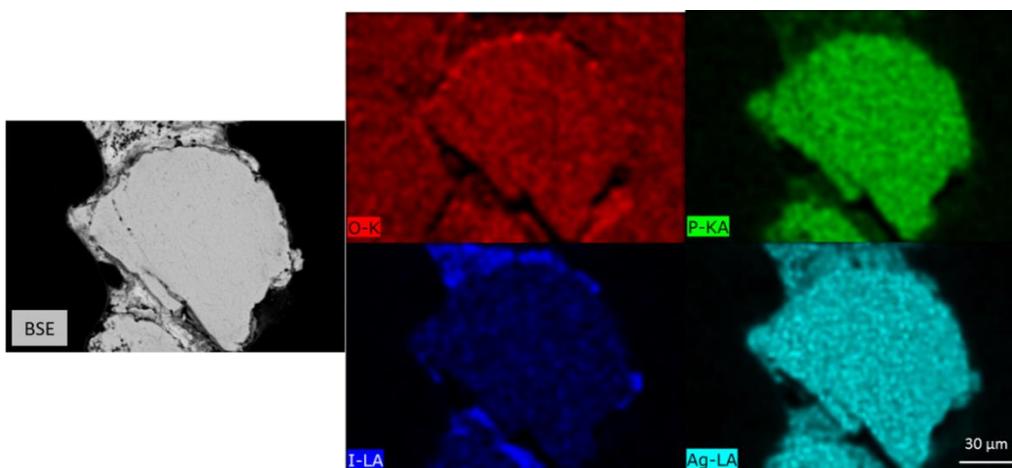


Figure 3.5. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ après altération en eau pure pendant 3 jours à $50\text{ }^\circ\text{C}$ ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

Là encore, on peut voir que cette pellicule est composée en grande partie d'argent et d'iode, et est appauvrie en phosphore et en oxygène comparativement au verre sain. La concentration en phosphore dans la pellicule semble cependant moins importante que dans le cas du verre AgI-AgPO_3 . On peut donc penser que la phase $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (également observée par T. Lemesle lors de l'altération du verre $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ à 17,5 %_{mass.} en iode [LEM13]), est très minoritaire dans ce cas.

Enfin, on présente en Figure 3.6 la cartographie élémentaire du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ après altération.

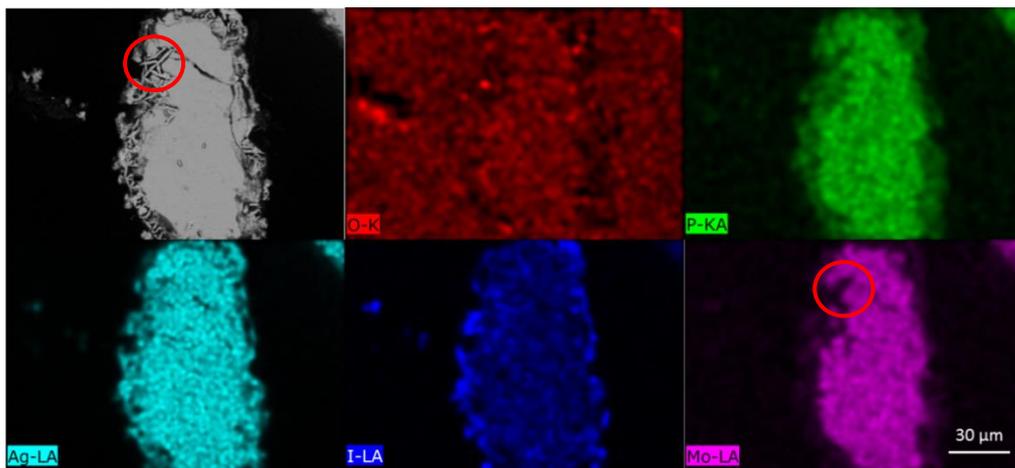


Figure 3.6. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ après altération en eau pure pendant 3 jours à 50 °C ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

On peut constater que la pellicule d'altération formée est également riche en iode et en argent, et appauvrie en molybdène. Elle contient cependant encore une certaine quantité de phosphore, à l'inverse du molybdène qui semble être situé uniquement dans le verre sain. Les aiguilles observées (entourées en rouge sur la cartographie), et absentes des verres sans molybdène, semblent également ne pas contenir ce dernier. Par analogie aux analyses réalisées sur les verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, on peut supposer que la pellicule est composée principalement de phases de type $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et AgI .

b) Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution au cours du temps des pertes de masse normalisées (PMN), calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en molybdène, de même que l'évolution du pH, sont reportées Figure 3.8. On notera que l'iode n'a pas été détecté en solution, ce qui peut s'expliquer à la fois par la précipitation de l'iode sous forme AgI dans la pellicule d'altération qui possède un produit de solubilité à 50 °C très faible, d'environ $4,72 \cdot 10^{-15}$, et par un effet d'ion commun (lié à une concentration en argent en solution relativement élevée) ; l'ensemble concourant à imposer une concentration en iode à l'équilibre en deçà du seuil de détection. En

effet, compte tenu de la concentration en argent à la première échéance, la teneur en iode à l'équilibre est de l'ordre de 2.10^{-9} mol.L⁻¹, ou bien 0,0003 ppm, soit largement en dessous des seuils de détection des techniques utilisées (0,1 ppm en ICP et 0,05 ppm au mieux en chromatographie ionique). Cette observation étant souvent vérifiée pour les tests décrits par la suite, elle ne sera pas systématiquement redéveloppée. Il est également à noter que cette précipitation d'iodure d'argent ne se traduit pas par un effet « passivant ». Ce résultat s'éloigne donc de ceux présentés par *Sakuragi et al.* [SAK08] qui attribuaient des propriétés protectrices à la pellicule d'iodure d'argent formée dès les premiers instants de l'altération. Ceci pourrait s'expliquer par la structure poreuse de la pellicule et son caractère non uniforme dans les conditions d'altération décrites ici ainsi que le suggèrent les observations des grains après altération : l'iodure d'argent apparaît le plus souvent sous forme de plaquettes enchevêtrées libérant des espaces plutôt que sous forme d'une couche uniforme (voir Figure 3.7). Cette structuration de la pellicule d'altération pourrait être en lien avec la température, qui, lorsqu'elle est supérieure à 35 °C (température utilisée par *Sakuragi et al.*) favorise cette morphologie.

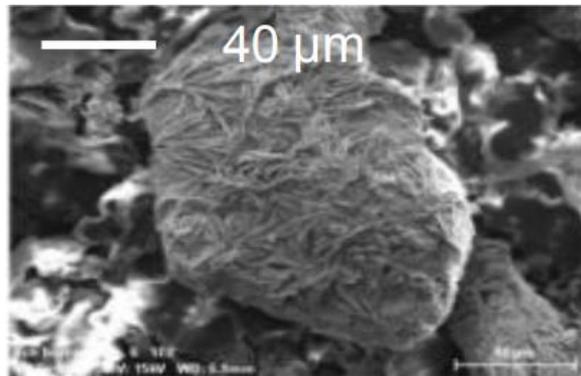


Figure 3.7. Micrographie MEB d'un grain de poudre du verre $AgI-Ag_5P_3O_{10}-0,9Al_2O_3$ (à 17,5 %_{mass.} en iode) après altération à 50 °C [LEM13].

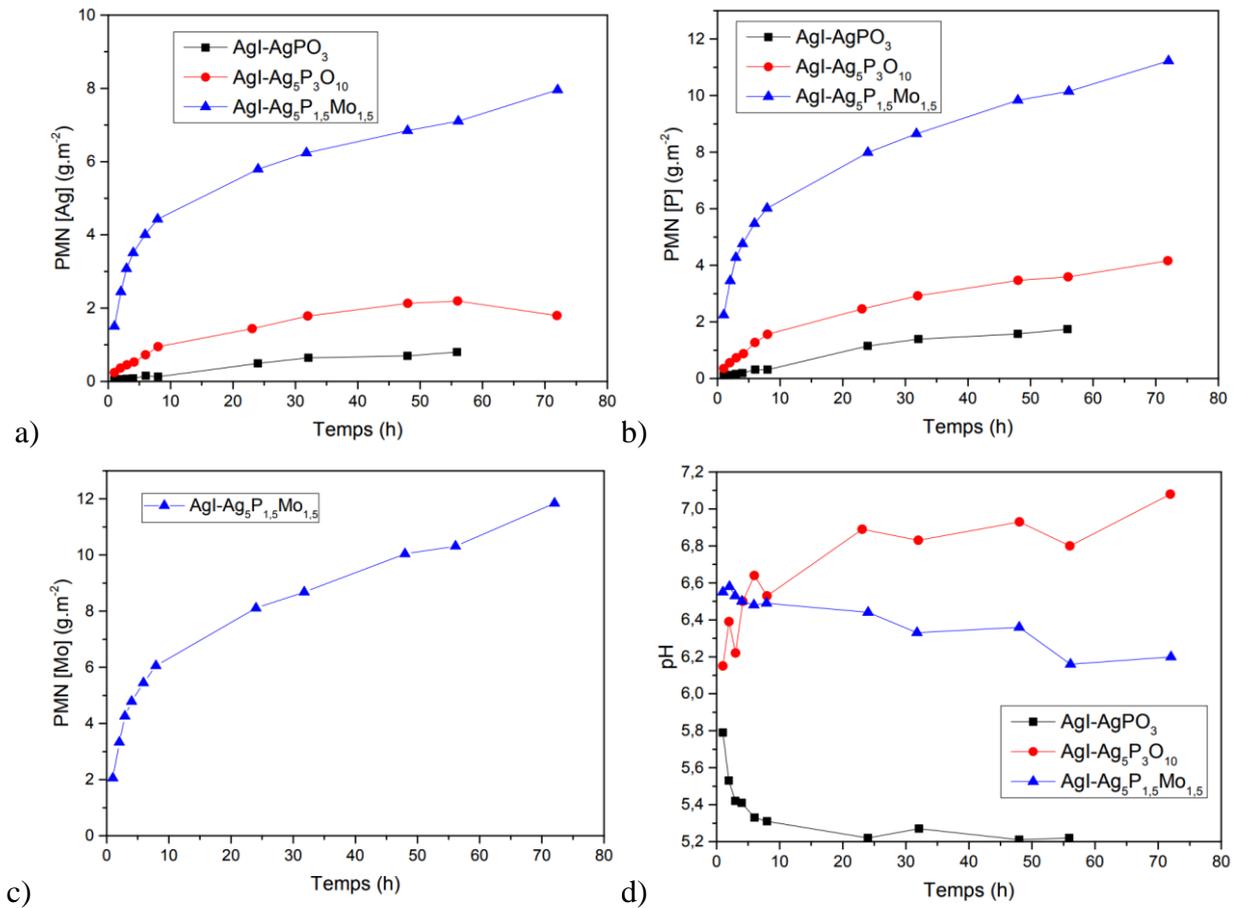


Figure 3.8. Evolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et en molybdène (c), et évolution au cours du temps du pH (d) pour les verres AgI-AgPO₃, AgI-Ag₅P₃O₁₀ et AgI-Ag₅P_{1.5}Mo_{1.5}, altérés en eau pure à 50 °C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

La fin apparente du régime initial d'altération est déterminée au premier changement de pente indiquant une diminution de la vitesse d'altération. Pour les verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀ ce changement survient au bout de 8 heures. Implicitement, on supposera que ce changement est lié à la précipitation de la phase Ag₄P₂O₇. Cependant, l'absence de données thermodynamiques sur la solubilité de cette dernière n'a pas permis de valider formellement cette hypothèse par un calcul d'indice de saturation des solutions. Pour le verre phosphomolybdique, le changement de pente intervient dès 3 heures. Au-delà de ces échéances, le phosphore n'est donc plus considéré comme traceur. On notera également que, bien que cette phase ne soit pas observée au MEB, le molybdène est susceptible de précipiter sous forme Ag₂MoO₄. Son absence lors des caractérisations MEB ne signifie pas que celle-ci ne soit pas présente, puisqu'elle peut précipiter en solution sans se fixer sur la pellicule d'altération. Afin de s'assurer qu'elle ne précipite pas avant cette échéance de 3 heures, on peut calculer son indice de saturation (I.S.) selon la formule :

$$I.S. = \frac{[Ag]^2 \times [Mo]}{K_s}$$

Où K_s est le produit de solubilité de Ag_2MoO_4 à 50 °C. Lorsque cet indice de saturation est inférieur à 1, il n'y a pas de précipitation. Dans le cas contraire, il y a précipitation. Dans le cas présent, le produit de solubilité étant de l'ordre de 10^{-11} à 50 °C [GAM13], Ag_2MoO_4 n'est susceptible de se former qu'à partir de 48 heures. On peut donc bien conserver l'échéance à trois heures comme fin apparente du régime d'altération initial pour ce verre.

Les vitesses calculées à partir de ces données, sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en molybdène sont reportées dans le Tableau 3.4.

Echantillon	V_0 (Ag) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	V_0 (P) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	V_0 (Mo) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)
AgI-AgPO₃	0,3	0,7	-
AgI-Ag₅P₃O₁₀	2,4	4,2	-
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}	19,6	25,3	27,4

Tableau 3.4. Vitesses d'altération initiale calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en molybdène pour les verres AgI-AgPO₃, AgI-Ag₅P₃O₁₀ et AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} altérés en eau pure à 50 °C ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Le calcul de la vitesse d'altération s'appuie ici sur l'hypothèse d'une évolution linéaire des pertes de masse normalisées. Cette hypothèse est assumée compte tenu du nombre d'échéances prises en compte relativement faibles. Ceci implique également un certain nombre de limitations. En effet, selon *Bunker et al.* [BUN84], aux premiers stades de l'altération, la dissolution des verres de phosphate est uniforme dans le sens où, à la différence des verres de silicates ou de borosilicates, elle ne fait pas intervenir d'échange sélectif (i.e. interdiffusion). Elle se traduit par la succession de deux étapes : une première sous contrôle diffusif (i.e. dépendance en racine carrée du temps des pertes de masse normalisées) qui correspond à une hydratation des chaînes phosphate suivie d'une seconde sous contrôle réactionnel (i.e. dépendance linéaire en fonction du temps des pertes de masse normalisées) qui correspond à la réaction d'hydrolyse des chaînes passées en solution. Cette distinction n'est pas effectuée ici et une seule valeur de vitesse a été retenue pour décrire les premiers stades de l'altération sur la base d'une évolution linéaire des pertes de masse normalisées (i.e. on considère uniquement le cas d'une hydrolyse). Cette approximation explique également pourquoi le terme de V_0 a été conservé pour décrire la vitesse de dissolution au cours des premiers stades de l'altération par analogie avec le cas des verres alumino-borosilicatés de conditionnement des solutions de produits de fission pour lesquels il représente l'étape de dissolution congruente et donc l'hydrolyse du réseau vitreux. Il s'agit néanmoins d'une commodité d'écriture qui, si elle permet des comparaisons de performances, peut recouvrir des réalités différentes, lesquelles seront précisées autant que de besoin.

Dans le cas des verres purement phosphatiques, on peut noter que l'altération de l'argent et du phosphore n'est pas congruente, les vitesses d'altération étant inférieures lorsqu'elles sont

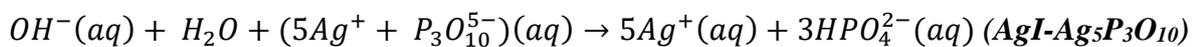
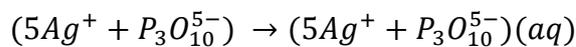
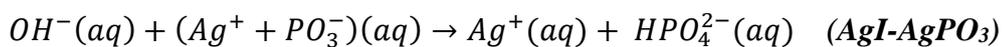
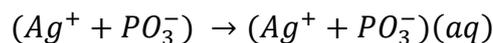
calculées sur la base du relâchement en argent. Ceci peut largement s'expliquer par une précipitation de l'argent dans la phase AgI dès les premiers instants de l'altération, avant même le premier prélèvement. Les vitesses d'altération initiales à retenir (en gras dans le tableau) sont donc celles déterminées sur la base du relâchement en phosphore.

Dans le cas du verre phospho-molybdique, on peut voir que la dissolution de l'argent et du phosphore n'est pas non plus congruente. Là encore, cela peut s'expliquer par la précipitation d'AgI avant la première échéance. En ce qui concerne le phosphore et le molybdène en revanche, la dissolution est bien congruente (on rappelle que les vitesses d'altération sont données avec une incertitude de l'ordre de 10 %). Dans le cas présent, les deux éléments peuvent être considérés comme traceurs. Sachant qu'ils sont tous les deux formateurs de réseau dans le verre considéré, ils sont aussi représentatifs l'un que l'autre de l'altération. On retiendra cependant au final la vitesse calculée sur la base du relâchement en molybdène, légèrement plus élevée, afin d'être le plus conservatif possible.

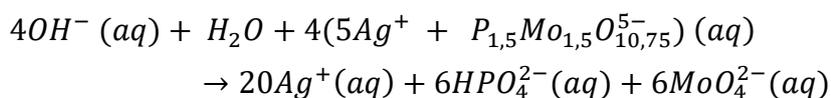
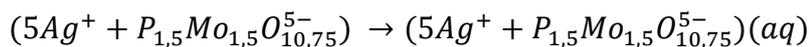
c) Discussion

i. Evolution du pH

Dans le cas des verres purement phosphatiques, le mécanisme d'altération à faible progrès de réaction peut être décrit par les équations suivantes (l'espèce HPO_4^{2-} est prise comme espèce aqueuse de référence pour le phosphore, mais une écriture plus rigoureuse peut être obtenue en considérant l'espèce H_2PO_4^- compte tenu du domaine de stabilité relatif des deux espèces aux valeurs de pH considérées) :



Pour le verre phospho-molybdique, cette étape peut être décrite par les équations suivantes :



On notera que c'est l'espèce MoO_4^{2-} qui a été prise en compte comme espèce aqueuse de référence par commodité d'écriture (dans les gammes de pH considérées, c'est cependant l'espèce HMoO_4^- qui est la forme stable du molybdène en solution).

De par la consommation des ions OH^- , ces réactions entraînent une acidification du milieu. Dans le cas du verre AgI-AgPO_3 , on observe bien une diminution de pH au début de l'altération, le milieu s'acidifiant dès la première échéance. En revanche, dans le cas du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, on observe une montée du pH tout au long de l'altération. Le pH tend vers une valeur comprise entre 7 et 7,2. Ce pH correspond de fait au pKa du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^-$ qui se comporte alors comme un tampon. Dans le cas du verre phospho-molybdique enfin, on observe une montée du pH jusqu'à 3 heures, et une diminution à partir de 4 heures. Enfin, le pH tend vers une valeur de 6,2 à la fin du test (le pKa du couple $\text{HMoO}_4^{2-}/\text{MoO}_4^-$ étant de 6,0). Le fait d'observer une basification du milieu pour les verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ pendant l'intervalle de temps pour lequel le phosphore (ou le molybdène pour le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$) est traceur de l'altération peut s'expliquer par le fait que le mécanisme dominant n'est alors pas l'hydrolyse mais l'hydratation des chaînes de phosphate (première partie des équations sur le mécanisme d'altération à faible progrès de réaction décrites ci-dessus). Dans une certaine mesure, celle-ci peut faire intervenir un échange $\text{H}^+(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{verre})$ qui est alors responsable du phénomène. Ainsi que cela a été précisé précédemment, compte tenu du faible nombre d'échéances pouvant être exploitées pour le régime initial d'altération (quelle que soit la composition du verre), l'hypothèse d'une évolution linéaire des pertes de masse normalisées du traceur a été postulée. Ceci permet notamment d'obtenir une indépendance de la vitesse d'altération en fonction du temps et une comparaison des performances des différents verres. Cette comparaison trouve néanmoins ses limites ici dans le fait que les valeurs de vitesse sont notoirement associées à des mécanismes d'altération différents. En toute rigueur, la comparaison des performances des différents verres reste donc intimement liée aux conditions d'altération mises en œuvre et une comparaison dans l'absolu n'est pas possible.

ii. *Calcul des vitesses d'altération*

Les vitesses d'altération initiale des trois verres considérés sont reportées dans le Tableau 3.5.

Echantillon	V_0 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)
AgI-AgPO₃	0,7
AgI-Ag₅P₃O₁₀	4,2
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}	27,4

Tableau 3.5. Vitesse initiale d'altération (V_0) calculée pour les verres AgI-AgPO_3 , $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, déterminée à 50 °C en eau pure.

Selon le système considéré, on peut voir des différences significatives de performance pour les conditions d'altération testées. Ainsi, le verre présentant la vitesse V_0 la plus faible est le verre de métaphosphate (AgI-AgPO_3). Le verre phospho-molybdique présente, lui, la vitesse d'altération la plus élevée. De plus, la différence entre les verres purement phosphatiques et le verre phospho-molybdique est significative, avec un ordre de grandeur de différence.

On peut également recalculer les vitesses d'altération à partir des épaisseurs altérées, observées par microscopie électronique. On notera cependant que compte tenu de l'irrégularité des pellicules d'altération observées, les vitesses calculées de cette façon n'ont pas vocation à être précises mais plutôt à donner des ordres de grandeurs. Les vitesses déduites de cette façon pour les trois verres considérés, et que l'on notera $V_{\text{pellicule}}$, sont présentées dans le Tableau 3.6.

Echantillon	$V_{\text{pellicule}} (g.m^{-2}.j^{-1})$
AgI-AgPO₃	9
AgI-Ag₅P₃O₁₀	12
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}	16

Tableau 3.6. Vitesses d'altération des verres AgI-AgPO_3 , $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, estimées sur la base de l'épaisseur d'altération.

On peut voir que les vitesses estimées par cette méthode sont plus élevées que celles calculées sur la base du relâchement des éléments en solution d'un ordre de grandeur, sauf pour le cas du verre phospho-molybdique pour lequel cette vitesse est plus faible. Pour ce qui est de ce verre en particulier, ceci peut s'expliquer par la précipitation d'une phase sous forme d'aiguilles, pénétrant parfois au cœur du grain sous la couche d'altération, et non prise en compte dans le calcul de l'épaisseur et donc de la vitesse d'altération. Concernant les verres purement phosphatiques, la différence observée entre les deux types de vitesses (i.e. V_0 et $V_{\text{pellicule}}$) peut signifier que la phase $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ contenant le phosphore (utilisée pour la détermination de la fin du régime initial) précipite avant le changement de pente de la perte de masse normalisée (ce changement de pente ayant alors une autre origine), d'où une surestimation de la durée de ce régime d'altération. Dans cette configuration, il n'existerait alors aucun élément traceur pour des systèmes purement phosphatiques. Ceci explique alors la sous-estimation de la vitesse d'altération calculée sur la base du relâchement des éléments en solution.

On remarquera cependant que malgré cette différence entre les deux méthodes de calcul, les différences observées d'un système à l'autre sont toujours présentes et l'ordre des performances est conservé. Celles-ci peuvent s'expliquer par la structure des verres considérés. En effet, les verres de base $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sont particulièrement dépolymérisés, avec une majorité d'unités de type Q^1_0 . Le verre phospho-molybdique, lui, est d'autant plus dépolymérisé que le molybdène forme moins de liaisons pontantes que le phosphore (2 pour le molybdène, contre 3 pour le phosphore). Or, les verres plus polymérisés sont plus résistants à l'altération. Il est donc

cohérent que le verre AgI-AgPO_3 soit celui qui s'altère le moins vite en régime initial. Concernant le verre phospho-molybdique, la substitution du phosphore par du molybdène, envisagée initialement pour limiter le nombre de liaisons P-O-P sensibles à l'altération, n'a pas eu l'effet escompté sur la vitesse initiale d'altération.

2. Influence des agents de réticulation sur la vitesse initiale d'altération

A présent que l'on a décrit l'altération des systèmes de base, et les différences spécifiques à chaque système, on peut s'intéresser à l'effet des agents de réticulation sur la vitesse initiale d'altération.

a) Effet de Bi_2O_3

i. Analyse du solide post-altération

Les images MEB des verres $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}3\text{Bi}_2\text{O}_3$ sont présentées Figure 3.9. La quantité très faible de poudre récupérée par filtration à la fin du test du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$ n'a pas permis de réaliser un section polie exploitable.

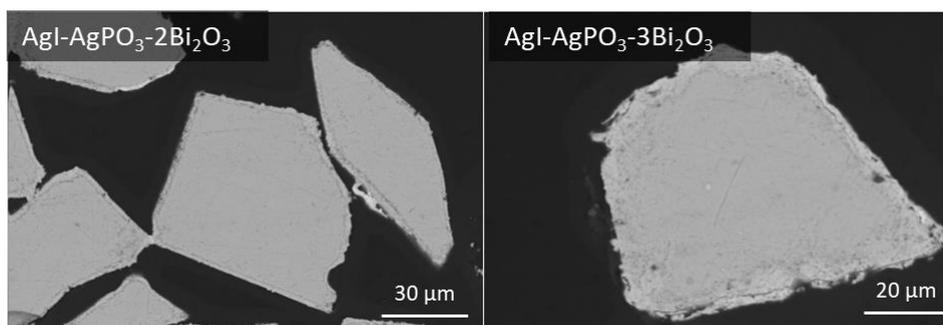


Figure 3.9. Micrographies MEB, prises en mode BSE, des verres $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}3\text{Bi}_2\text{O}_3$ altérés en eau pure et à 50°C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Les deux verres présentent une pellicule d'altération de taille similaire. On notera que celles-ci semblent plus adhérentes que ne l'était celle observée pour le verre AgI-AgPO_3 sans agent de réticulation. Une cartographie élémentaire a été réalisée sur ces pellicules d'altération afin de déterminer les éléments la composant. On présente Figure 3.10 la cartographie du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}3\text{Bi}_2\text{O}_3$, les résultats obtenus pour le second verre étant identiques.

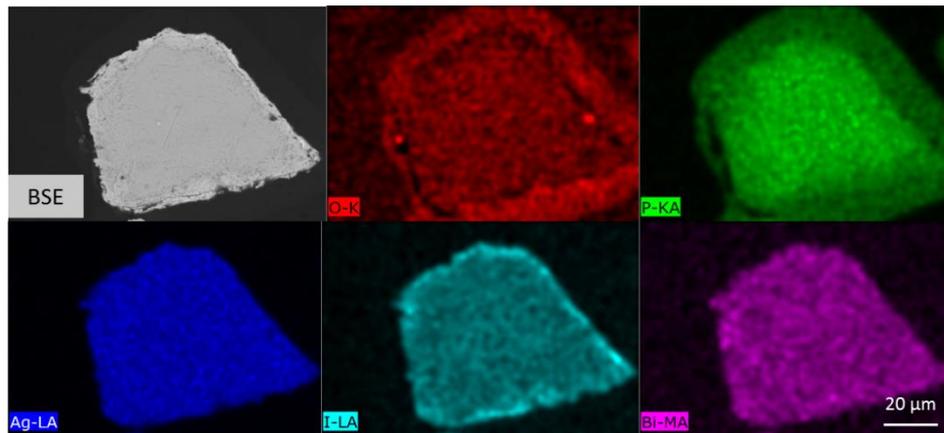


Figure 3.10. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}3\text{Bi}_2\text{O}_3$, altéré en eau pure à $50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 jours ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

Comme c'était le cas pour le verre sans agent de réticulation, on peut voir que la pellicule d'altération est enrichie en argent et en iode, et appauvrie en phosphore. On remarque également que celle-ci contient du bismuth. On notera que, sur cette cartographie, l'oxygène et l'argent semblent être présents hors du grain et de la pellicule d'altération. Ceci pourrait être dû à une migration de ces éléments le faisceau électronique. De manière plus générale, on peut dire que comme précédemment, les verres considérés ne présentent aucun élément pouvant être traceur sur l'ensemble du test, en particulier pour les dernières échéances de prélèvement.

ii. *Analyse des éléments relâchés en solution*

Le relevé des pertes de masse normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en bismuth, ainsi que le suivi du pH, est disponible en Annexe 5. Concernant l'iode, celui-ci n'a pas été détecté en solution, ce qui est cohérent avec la présence d'une phase contenant de l'iode avec un produit de solubilité voisin de celui d'AgI dans la pellicule d'altération.

Sur le même principe que précédemment, la fin du régime initial d'altération a été postulée sur la base du premier changement de pente observé sur l'évolution des pertes de masse normalisées en fonction du temps. Le détail des échéances choisies et des vitesses calculées sur la base du relâchement en chaque élément est présenté Tableau 3.7.

Verre	Fin du régime initial d'altération	V ₀ (Ag) (g.m ⁻² .j ⁻¹)	V ₀ (P) (g.m ⁻² .j ⁻¹)	V ₀ (Bi) (g.m ⁻² .j ⁻¹)
AgI-AgPO ₃	8 h	0,3	0,7	-
AgI-AgPO ₃ -2Bi ₂ O ₃	4 h	2,4	3,2	4,7
AgI-AgPO ₃ -3Bi ₂ O ₃	2 h	5,1	7,3	5,6
AgI-AgPO ₃ -5Bi ₂ O ₃	1 h	8,8	14,4	3,6

Tableau 3.7. Echéances choisies et vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en bismuth pour les verres du système AgI-AgPO₃-xBi₂O₃ altérés en eau pure, à 50 °C et pendant 3 jours (S/V = 0,1 cm⁻¹).

Dans un premier temps, on peut constater que la dissolution n'est pas congruente, quel que soit le verre considéré. Pour chaque verre, on retiendra donc la vitesse maximale calculée, afin d'être le plus conservatif possible (en gras dans le tableau). Dans le cas du verre AgI-AgPO₃-2Bi₂O₃, c'est la vitesse calculée sur la base du relâchement bismuth qui est la plus importante, alors que quand on augmente la teneur en bismuth, c'est la vitesse calculée sur la base du relâchement en phosphore qui est majorante. Ceci pourrait s'expliquer par une précipitation facilitée d'un composé au bismuth lorsque la teneur de ce dernier augmente, sa limite de solubilité étant atteinte plus rapidement.

Comme précédemment, on peut estimer la vitesse d'altération sur la base de l'épaisseur altérée. Dans ce cas-là, on obtient une vitesse de l'ordre de 5 g.m⁻².j⁻¹ pour le verre AgI-AgPO₃-2Bi₂O₃ et une vitesse de l'ordre de 6 g.m⁻².j⁻¹ pour le verre AgI-AgPO₃-3Bi₂O₃. Compte tenu de l'incertitude sur ce calcul, due à l'irrégularité des pellicules d'altération, on peut dire que les vitesses calculées sont en relativement bon accord avec celles déduites des pertes de masse normalisées. Rappelons que pour le verre AgI-AgPO₃-5Bi₂O₃, ce calcul n'a pas pu être réalisé faute d'un échantillon adapté.

Si l'on compare les vitesses obtenues pour les trois verres, on constate que, contrairement à ce à quoi on se serait attendu, le bismuth a relativement peu d'impact sur la vitesse initiale d'altération. Celle-ci passe en effet de 9 g.m⁻².j⁻¹ pour le verre AgI-AgPO₃ sans bismuth (vitesse calculée sur la base de l'épaisseur altérée), à 5 g.m⁻².j⁻¹ pour le meilleur verre au bismuth, ce qui constitue une légère amélioration mais reste globalement du même ordre de grandeur. Dans le cas du verre AgI-AgPO₃-5Bi₂O₃, la vitesse calculée est même supérieure au verre sans bismuth. Cette vitesse particulièrement élevée peut s'expliquer par la présence de cristallisations de type BiPO₄ dans le verre (cf. Chapitre 2). Ces cristallisations induisent en effet d'une part une réduction de la teneur effective en bismuth dans le réseau vitreux par rapport à l'attendu, et d'autre part une augmentation du rapport Ag₂O/P₂O₅ de la fraction vitreuse, ce qui pourrait la rendre plus sensible à l'altération. Ce dernier point n'a cependant pas été approfondi plus avant.

Enfin on pourra noter que pour les trois verres considérés, le pH diminue au cours du test. Cette acidification du milieu est caractéristique de la prédominance du mécanisme d'hydrolyse.

C'est également ce mécanisme qui était prédominant dans le cas du verre AgI-AgPO_3 non réticulé. L'ajout de bismuth à ce verre n'entraîne donc pas de modification du mécanisme d'altération.

b) Effet de Nb_2O_5 sur les verres phosphatiques

i. Analyse du solide post-altération

Les images MEB des verres au niobium après altération en eau pure à 50 °C sont présentées Figure 3.11.

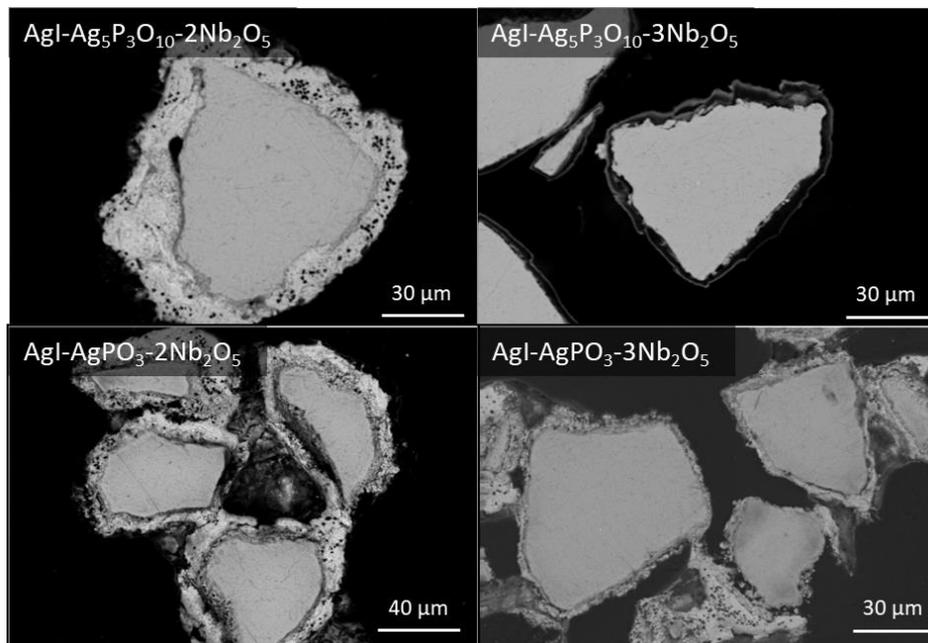


Figure 3.11. Micrographies MEB (BSE) des verres phosphatiques au niobium altérés en eau pure à 50 °C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Dans un premier temps, on peut constater qu'aucune pellicule d'altération n'est visible pour le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}3\text{Nb}_2\text{O}_5$. Le vide observé entre la résine et le grain sain indique qu'elle s'est en réalité détachée lors de la préparation de l'échantillon. Malgré l'absence formelle de cette pellicule, on peut tout de même noter que celle-ci semblait moins épaisse que celle du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$. En ce qui concerne les verres du système AgPO_3 , les pellicules d'altération sont visibles dans les deux cas. Compte tenu de l'irrégularité de la couche d'altération, il est compliqué de donner une mesure exacte de son épaisseur. On peut cependant situer l'épaisseur de la couche d'altération du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ entre 7 et 8 μm , tandis que pour le verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}3\text{Nb}_2\text{O}_5$ celle-ci se situe plutôt entre 5 et 6 μm . L'augmentation de la teneur en niobium semble donc avoir un effet positif quant à la diminution de l'épaisseur de la couche d'altération.

Cette couche d'altération a également été caractérisée par cartographie élémentaire. Les résultats obtenus pour le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ sont présentés Figure 3.12, tandis que ceux du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, identiques au verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}3\text{Nb}_2\text{O}_5$, sont présentés Figure 3.13.

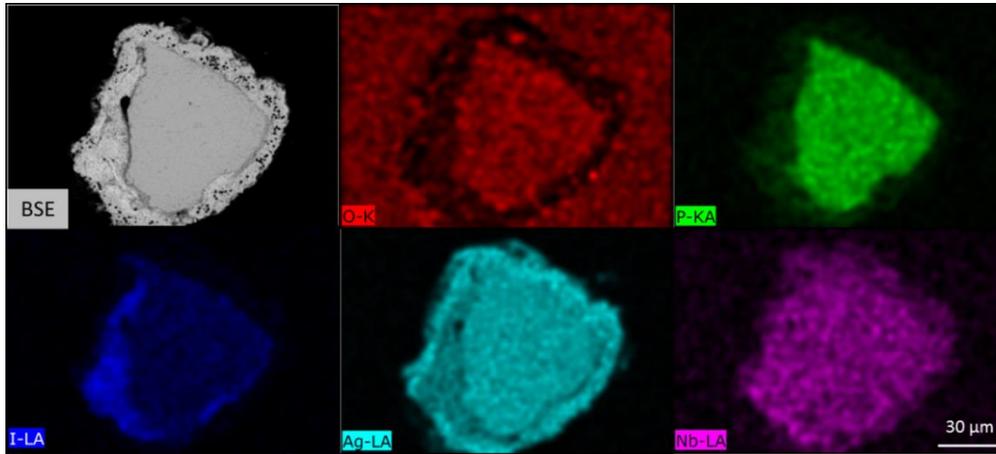


Figure 3.12. Cartographie élémentaire du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ altéré en eau pure à $50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 jours ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

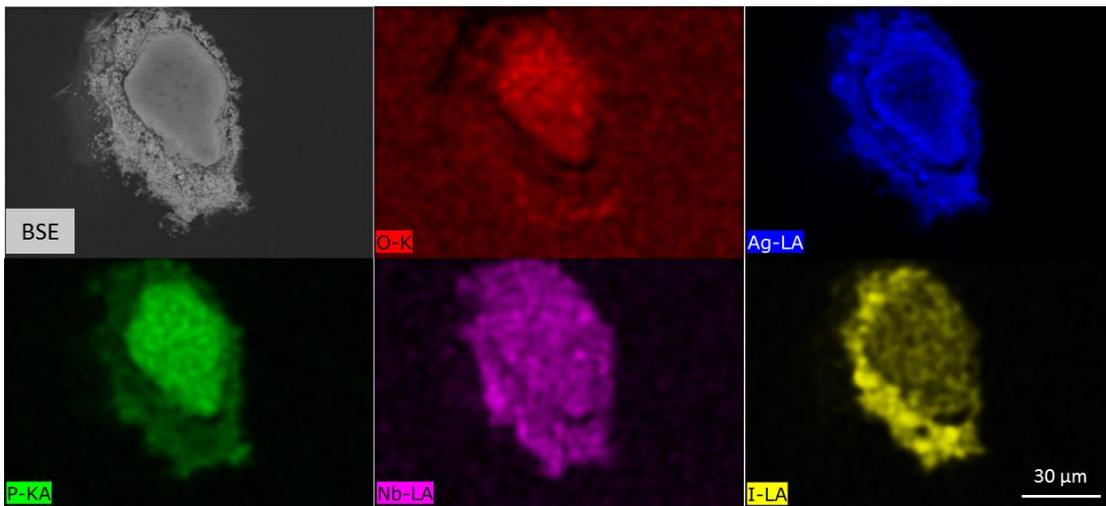


Figure 3.13. Cartographie élémentaire du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ altéré en eau pure à $50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 jours ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

Pour ces deux verres, on peut voir que la pellicule d'altération est enrichie en argent et en iode, et appauvrie en phosphore. On constate de plus que la pellicule contient également du niobium. Cette pellicule semble également constituée de plusieurs phases, lesquelles, par analogie avec les systèmes précédents pourraient être AgI , probablement $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (comme c'était le cas des verres sans réticulant avec $17,5\text{ \%}_{\text{mass.}}$ d'iode [LEM13]), et une phase au niobium.

ii. Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution au cours du temps des pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent et en phosphore, ainsi que l'évolution du pH associée, sont reportées en Annexe 5. Le niobium et l'iode n'ont pas été détectés en solution, ce qui est cohérent avec la précipitation d'une phase contenant du niobium dans la pellicule d'altération, ainsi que la présence d'AgI.

Les vitesses initiales d'altération calculées sur la base de ces résultats, ainsi que les échéances choisies pour chaque calcul, sont présentées dans le Tableau 3.8.

Verre	Fin du régime initial d'altération	V ₀ (Ag) (g.m ⁻² .j ⁻¹)	V ₀ (P) (g.m ⁻² .j ⁻¹)
AgI-AgPO₃	8 h	0,3	0,7
AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅	4 h	-	1,1
AgI-AgPO₃-3 Nb₂O₅	8 h	-	1,5
AgI-Ag₅P₃O₁₀	8 h	2,4	4,2
AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅	8 h	-	5,2
AgI-Ag₅P₃O₁₀-3Nb₂O₅	4 h	3,6	5,0

Tableau 3.8. Vitesses initiales d'altération calculées sur la base du relâchement en argent et en phosphore pour les verres de phosphate au niobium altérés en eau pure à 50 °C, pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Dans trois cas, la vitesse n'a pas pu être calculée sur la base du relâchement en argent, les courbes des pertes de masse normalisées ayant une pente négative dès la première échéance, signe d'une dissolution non congruente entre l'argent et le phosphore. Pour autant, pour les autres compositions, on peut voir que la dissolution du phosphore et de l'argent n'est pas non plus congruente. Dans ce cas, ce sont les vitesses calculées sur la base du relâchement en phosphore qui sont prises en compte. Compte tenu des incertitudes, de l'ordre de 10 % sur les vitesses calculées, pour un système donné (i.e. AgPO₃ ou Ag₅P₃O₁₀), les variations observées sont peu significatives.

Des différences assez significatives d'épaisseur des pellicules d'altération existant pour certains de ces verres, on peut donc à nouveau estimer une vitesse d'altération sur la base de ces observations. Les vitesses correspondantes, ainsi que celles obtenues sur la base du relâchement du phosphore en solution, sont présentées dans le Tableau 3.9.

Verre	$V_0(P)$ ($g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$)	$V_{\text{pellicule}}$ ($g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$)
AgI-AgPO₃	0,7	9
AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅	1,1	13
AgI-AgPO₃-3 Nb₂O₅	1,5	9
AgI-Ag₅P₃O₁₀	4,2	12
AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅	5,2	16
AgI-Ag₅P₃O₁₀-3Nb₂O₅	5,0	9

Tableau 3.9. Vitesses d'altération des verres de phosphate au niobium calculées sur la base du relâchement en phosphore et sur la base de l'épaisseur d'altération.

La différence significative entre les deux types de vitesses, avec $V_{\text{pellicule}} > V_0(P)$, tendrait à montrer que les vitesses calculées sur la base du relâchement des éléments en solution sont sous-estimées, vraisemblablement en raison de la précipitation d'une phase contenant du phosphore dès les premiers instants de l'altération. Pour un système donné, la vitesse calculée sur la base de l'épaisseur de la couche altérée montre un effet non monotone de la concentration en niobium, cet agent de réticulation ayant tendance à diminuer la résistance à l'altération lorsqu'il est présent à faible teneur avant de l'accroître à plus forte teneur. Bien que pour un système donné, les variations de vitesse en fonction de la teneur en niobium restent limitées, ces variations sont plus amplifiées dans le cas du système $Ag_5P_3O_{10}$ que dans le cas du système $AgPO_3$. Ceci permet en particulier d'obtenir des vitesses équivalentes pour les deux systèmes à la teneur maximale en niobium en dépit de la moins bonne durabilité initiale (i.e. sans niobium) du système $Ag_5P_3O_{10}$. Cette évolution non monotone n'a pas pu être expliquée sur la seule base des évolutions structurales de ces verres. L'évolution du pH au cours de ces tests donne cependant des informations sur le type de mécanisme d'altération mis en jeu. Dans le cas des verres du système $AgPO_3$, avec ou sans niobium on observe une acidification du milieu dès le début du test, caractéristique de la prédominance du mécanisme d'hydrolyse. On notera également que cette acidification est d'autant moins importante que la teneur en niobium dans le verre augmente. Dans le cas des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$, alors que le mécanisme dominant l'altération du verre sans niobium est l'hydratation (caractérisée par une basification du milieu au début du test), ce n'est pas le cas pour les verres contenant du niobium. L'altération du verre $Ag_5P_3O_{10}-2Nb_2O_5$ entraîne ainsi une acidification du milieu dans un premier temps, suivi par une remontée du pH après 20h de test. Dans le cas du verre $Ag_5P_3O_{10}-3Nb_2O_5$, on observe uniquement une acidification du milieu, soit une prédominance du mécanisme d'hydrolyse, comme dans le cas des verres du système $AgPO_3$. Il semblerait donc que l'ajout de niobium à ces verres entraîne une modification du mécanisme dominant les premiers stades de l'altération, rendant difficile l'interprétation des évolutions observées.

c) *Effet de Nb_2O_5 sur les verres phospho-molybdiques*

i. *Analyse du solide post-altération*

La Figure 3.14 présente les images MEB, prises en mode BSE, des verres phospho-molybdiques au niobium, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 3 jours.

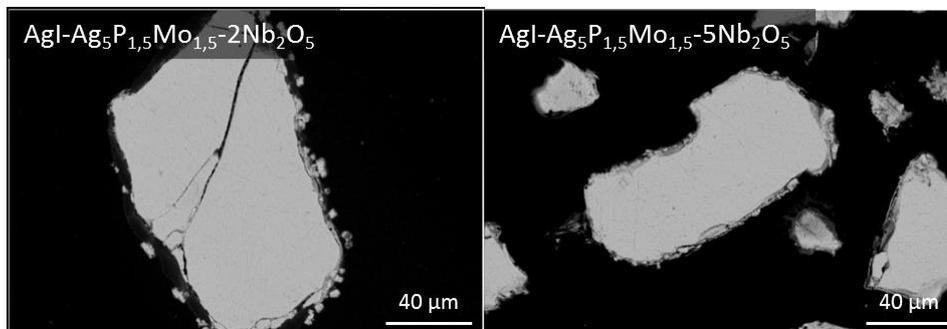


Figure 3.14. Micrographies MEB (BSE) des verres phospho-molybdiques au niobium, altérés en eau pure à 50 °C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Les verres présentent tous les deux une pellicule d'altération peu adhérente et irrégulière. Contrairement au verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}, on n'observe pas d'aiguilles sous la pellicule d'altération (cf. § II.2.a.). Ces deux verres ont également fait l'objet d'une caractérisation par cartographie élémentaire. Les résultats du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅ sont présentés Figure 3.15.

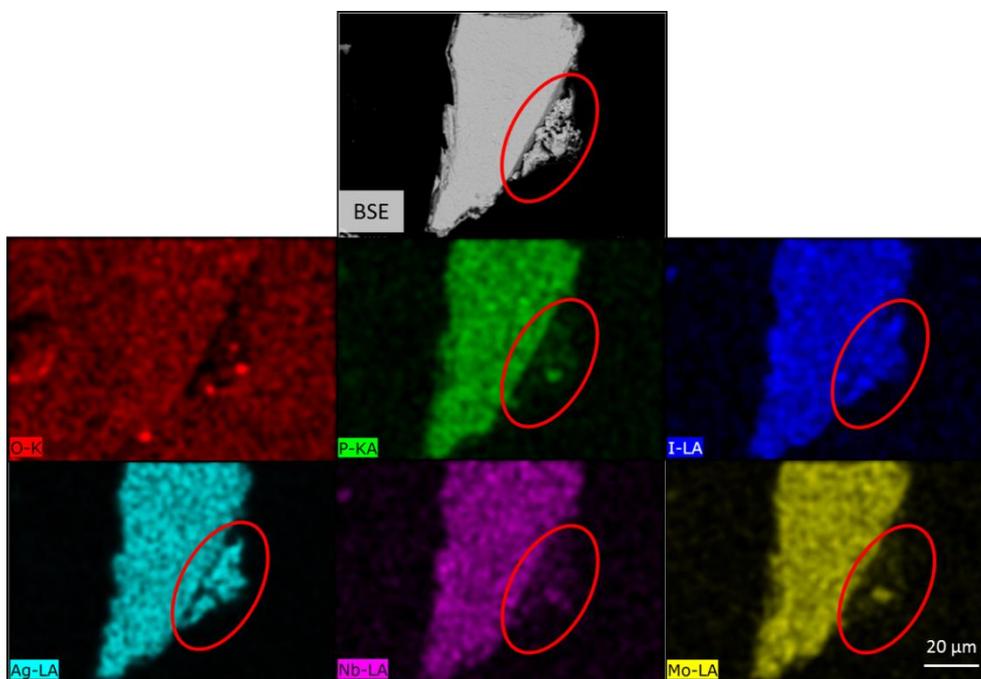


Figure 3.15. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅ altéré en eau pure, à 50 °C, pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Comme précédemment, on peut voir que cette pellicule est riche en argent et en iode (contraste particulièrement visible sur la zone entourée en rouge), ce qui laisse supposer la

présence de AgI. Concernant les autres éléments, ils semblent être encore présents mais en faible proportion comparativement au verre sain. On peut donc s'attendre à ce qu'il n'y ait pas d'élément traceur sur toute la durée du test.

ii. *Analyse des éléments relâchés en solution*

L'évolution des pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en molybdène, de même que l'évolution du pH au cours du test, sont disponibles en Annexe 5. Comme précédemment, l'iode et le niobium n'ont pas été détectés en solution, probablement en lien avec leur précipitation sous forme de AgI (pour l'iode) et d'une phase non indentifiée riche en niobium (pour le niobium).

Les vitesses calculées sur la base du relâchement de chaque élément sont présentées dans le Tableau 3.10.

Verre	Fin du régime initial d'altération	V_0 (Ag) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	V_0 (P) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)	V_0 (Mo) ($g.m^{-2}.j^{-1}$)
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}	3 h	19,6	25,3	27,4
AgI-Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} -2Nb ₂ O ₅	3 h	1,7	2,0	2,1
AgI-Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} -5Nb ₂ O ₅	4 h	-	0,7	1,1

Tableau 3.10. Vitesses initiales d'altération calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en molybdène pour les verres du système AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Comme dans le cas du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}, on peut remarquer qu'il y a une congruence de la dissolution sur la base du relâchement du phosphore et du molybdène (aux incertitudes de mesure près). Par conservatisme, on retiendra les vitesses initiales d'altération basées sur le relâchement en molybdène qui sont majorantes dans l'absolu (en gras dans le tableau). Pour la première fois, on peut voir que l'ajout de niobium a un effet significatif sur la vitesse initiale d'altération, qui semble diminuer d'un facteur 10 entre le verre sans niobium et les verres avec niobium. Ici, l'effet recherché semble donc bien avoir été atteint.

Afin de s'assurer que cette tendance n'est pas due à une sous-estimation de la vitesse d'altération réelle, les vitesses d'altération sur la base de l'épaisseur altérée ont été calculées (Tableau 3.11).

Verre	$V_{\text{pellicule}} (g.m^{-2}.j^{-1})$
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}	16
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-2Nb₂O₅	11
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅	7

Tableau 3.11. Vitesses d'altérations des verres phospho-molybdiques, calculées sur la base de l'épaisseur altérée.

Bien que les différences observées sur la base de ces calculs ne soient pas très élevées, on remarque tout de même que la tendance à la diminution de la vitesse d'altération perdure. De plus, on se souviendra que le verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} présentait une phase cristallisée sous forme d'aiguilles qui pénétrait sous la pellicule d'altération, et qui n'était pas prise en compte dans ce calcul (d'où une sous-estimation probable de $V_{\text{pellicule}}$ pour ce verre). Les verres au niobium ne montrant aucune trace de cette phase, on peut donc estimer que la chute de vitesse induite par l'ajout de cet agent de réticulation est significative.

d) Discussion et conclusion

Dans la partie précédente, on a tout d'abord pu mettre en évidence des différences d'altération entre les différents systèmes étudiés. Ainsi, le verre AgI-AgPO₃ s'altère moins rapidement que le verre AgI-Ag₅P₃O₁₀, qui s'altère lui-même plus lentement que le verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}. Ces différences ont pu être expliquées par le degré de polymérisation de ces verres. En effet, plus le verre est dépolymérisé, plus il s'altère facilement lors des premiers stades qui mettent en jeu l'hydratation des chaînes de phosphate et leur hydrolyse.

On s'est ensuite intéressé à l'effet des agents de réticulation sur l'altération de ces verres. Les vitesses initiales d'altération en fonction de la teneur en agent de réticulation sont regroupées pour les trois systèmes étudiés dans le Tableau 3.12. Afin d'être le plus représentatif possible, les vitesses retenues sont celles calculées sur la base de l'épaisseur altérée. Deux exceptions sont faites (en rouge dans le tableau) pour le verre AgI-AgPO₃-5Bi₂O₃, pour lequel les données microscopiques étaient absentes, et pour le verre AgI-g₅P_{1,5}Mo_{1,5} pour lequel la vitesse calculée sur la base du relâchement des éléments en solution est majorante.

Verre	V_0 (g.m ⁻² .j ⁻¹)			
	AgI-AgPO ₃ - xBi ₂ O ₃	AgI-AgPO ₃ - xNb ₂ O ₅	AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ - xNb ₂ O ₅	AgI-g ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} - xNb ₂ O ₅
x = 0	9	9	12	27,4
x = 2	5	13	16	11
x = 3	6	9	9	-
x = 5	14,4	-	-	7

Tableau 3.12. Vitesses initiales d'altérations en fonction du taux en agent de réticulation pour les trois systèmes étudiés, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

En ce qui concerne les verres purement phosphatiques, on peut voir que l'ajout d'agents de réticulation a un effet relativement limité, malgré le fait que les analyses structurales aient montré un effet réel de ces agents de réticulation sur le degré de polymérisation du réseau (cf. Chapitre 2). On notera de plus que l'ajout de niobium aux verres du système Ag₅P₃O₁₀ entraîne une modification du mécanisme prédominant aux premiers stades de l'altération.

Dans le cas des verres phospho-molybdiques, bien que le verre sans réticulant présente une vitesse d'altération particulièrement élevée, on peut voir que le niobium joue bien le rôle qu'on attendait de lui, avec une amélioration significative de la résistance à l'altération. De plus, la capacité de ces verres à incorporer plus de niobium que les verres du système parent Ag₅P₃O₁₀ permet d'atteindre des vitesses d'altération de l'ordre de celles obtenues pour les verres purement phosphatiques.

Pour ce qui est des verres sans molybdène, ces résultats vont dans le sens de ce qui avait été observé dans le cadre de l'étude des propriétés thermiques (cf. Chapitre 2), et où on avait montré que la température de transition vitreuse des verres phosphatiques à l'iode plafonnait quelle que soit la teneur en agent de réticulation. Il semble donc que pour une teneur en iode donnée, l'évolution limitée de la température de transition vitreuse avec la concentration en agents de réticulation se traduise également par une évolution limitée des vitesses initiales de dissolution dans les conditions d'altération testées ici. Dans le cas des verres au molybdène, ces résultats sont également cohérents avec l'étude des propriétés thermiques, puisque leur température de transition vitreuse augmentait avec le teneur en niobium, ce qui se concrétise bien par une diminution de la vitesse de dissolution avec l'augmentation de la teneur en niobium.

De manière plus générale, à travers cette étude on a pu mettre en évidence l'importance de coupler les méthodes de calcul pour la détermination de la vitesse d'altération. En effet, les vitesses calculées sur la base des épaisseurs altérées, observées par microscopie électronique, peuvent s'avérer plus élevées que celles calculées sur la base du relâchement des éléments en solution. On a cependant montré que malgré les différences de valeurs, les tendances observées restent les mêmes quelle que soit la méthode de calcul.

Les vitesses d'altération obtenues ici ne sont cependant représentatives que des premiers stades de l'altération. Or, on sait que les vitesses V_0 et V_R (respectivement représentatives de l'altération à court et long terme) ne sont pas corrélées [PRI]. Il est donc nécessaire de s'assurer de l'existence d'un régime résiduel et, le cas échéant, de déterminer l'influence de la réticulation sur ce dernier.

III. Etude du régime d'altération résiduel

Après avoir étudié les premiers stades de l'altération, on s'intéresse à présent à l'altération de nos verres à plus long terme. De manière générale, les verres de phosphates, réputés moins durables que les verres silicatés, n'ont que rarement fait l'objet d'étude spécifique sur l'établissement éventuel d'un régime d'altération résiduel et la caractérisation de ce dernier, le cas échéant. Dans le cas des verres de phosphates d'argent, les seules données disponibles sont celles obtenues par *Lemesle et al.* [LEM13] qui seront discutées simultanément aux résultats présentés ci-après. On cherchera en particulier à déterminer l'existence ou non d'un régime résiduel pour les compositions précédemment considérées. On décrira donc ainsi d'une part l'altération à long terme des verres de base AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, puis on s'intéressera à l'effet des agents de réticulation sur ces verres, et on terminera par l'étude des verres phospho-molybdiques.

1. Etude des verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sans agent de réticulation

a) Analyse du solide post-altération

Après altération, les deux verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes correspondants, ainsi que l'identification des phases cristallines associée, sont présentés Figure 3.16.

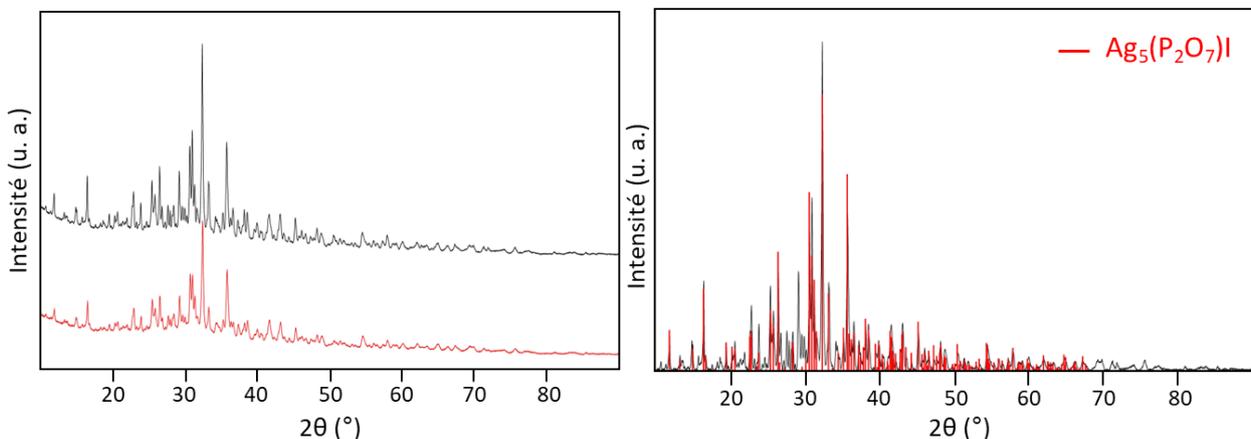


Figure 3.16. Diffractogrammes (gauche) et identification des phases cristallines (droite) des verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ altérés en eau pure, à 50°C , pendant 56 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

On peut voir que dans les deux cas, le solide altéré est très cristallisé. De plus, les deux solides présentent les mêmes phases. La phase principale a pu être identifiée comme étant $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$ (ICDD-card : 04-013-3975). Deux séries de pics situés entre 20° et 30° , correspondant à au moins une phase secondaire, n'ont cependant pas pu être attribués. Compte tenu de la précipitation d'argent, de phosphore et d'iode dans la phase principale, on notera qu'aucun de ces éléments ne pourra être utilisé comme traceur sur l'ensemble du test pour le calcul de la

vitesse d'altération de ces verres. Tout comme pour $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, l'absence de données thermodynamiques sur la solubilité de $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$ ne permet pas non plus de définir avec précision l'échéance à partir de laquelle la solution est susceptible d'être saturée vis-à-vis de $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$. Toutefois, compte tenu des conditions mises en œuvre pour la caractérisation du comportement à l'altération à fort progrès de réaction, il ne peut être exclu que cette phase soit présente avant même la première échéance de prélèvement.

Les images MEB de la poudre et du massif après altération sont présentées Figure 3.17 et Figure 3.18 pour les verres AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, respectivement.

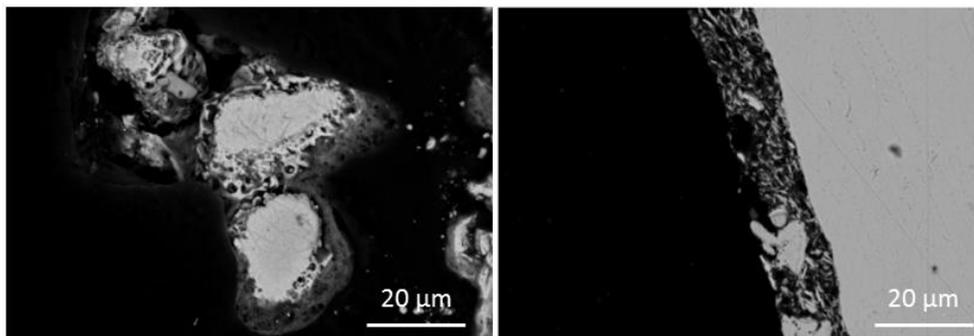


Figure 3.17. Micrographies MEB (BSE) du verre AgI-AgPO_3 (gauche : poudre, droite : massif) altéré en eau pure, à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 56 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

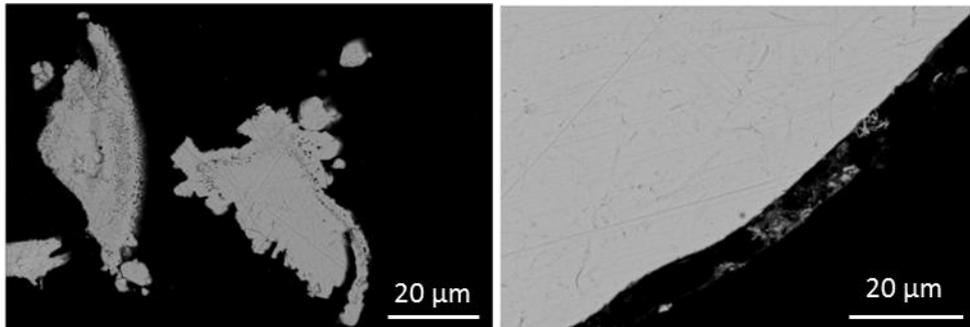


Figure 3.18. Micrographies MEB (BSE) du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (gauche : poudre, droite : massif) altéré en eau pure, à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 56 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Pour ces deux verres, on peut voir que la pellicule d'altération est particulièrement peu adhérente et poreuse. Elle ne semble donc remplir aucun rôle de protection vis-à-vis du verre. On notera également que la pellicule du verre AgI-AgPO_3 semble plus dense que celle du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. De plus, la première est plus épaisse que la seconde, ce qui laisse penser que le verre AgI-AgPO_3 est plus altéré, allant à l'inverse de la tendance observée lors des tests d'altération à court terme.

b) Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution au cours du temps des pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent et en phosphore, ainsi que l'évolution du pH, sont présentées Figure 3.19.

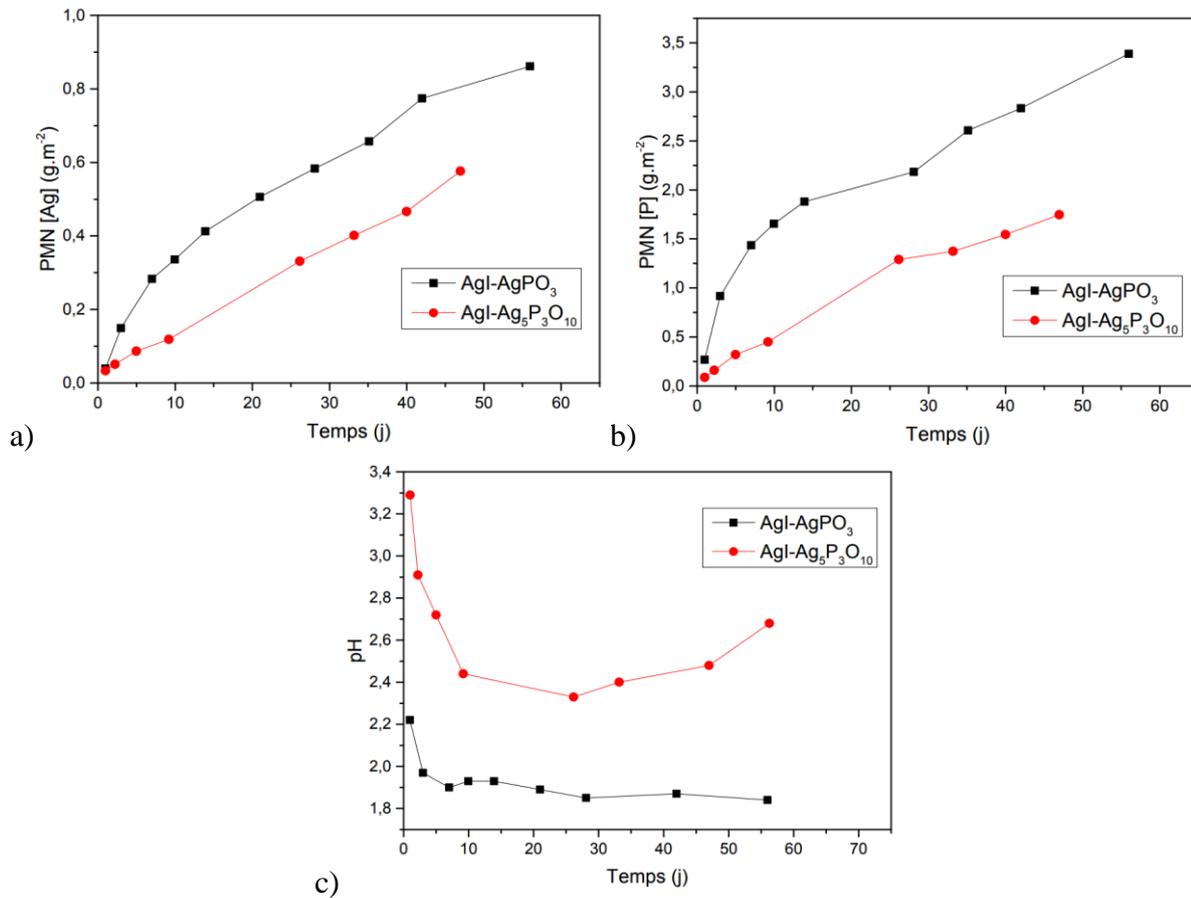


Figure 3.19. Evolution au cours du temps des pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a) et en phosphore (b), et évolution du pH (c), pour les verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Au cours de ces tests, l'iode n'a pas été détecté en solution, ce qui peut s'expliquer par la précipitation au cours du test de Ag₅(P₂O₇)I, mais également par les pH particulièrement acides relevés au cours du test (Figure 3.19.c). En effet, en dessous de pH 2, comme c'est le cas pour le verre AgI-AgPO₃, et selon le potentiel de la solution, l'iode est susceptible de se trouver sous forme I₂ (Figure 3.20). Cette forme est en équilibre avec une pression partielle de vapeur. Les ouvertures régulières du réacteur du test, nécessaire aux prélèvements et aux mesures de pH, peuvent alors entraîner un épuisement de l'iode en solution par déplacement d'équilibre [LEM13].

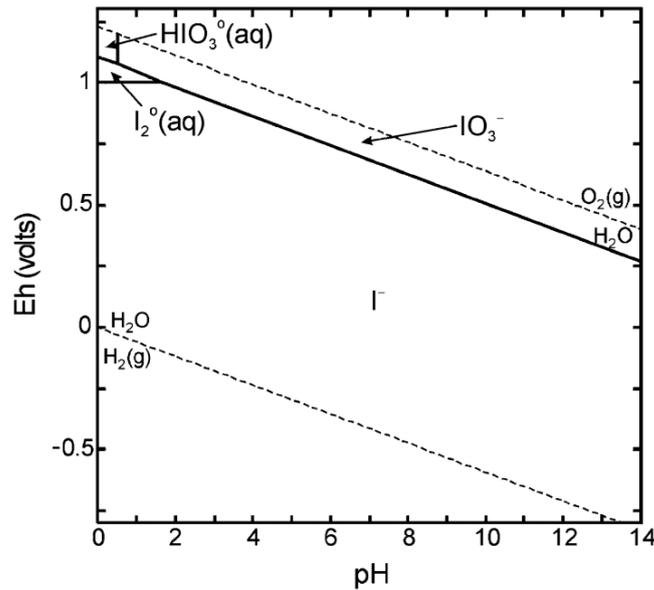


Figure 3.20. Diagramme potentiel-pH de l'iode en solution aqueuse à 25 °C, calculé pour une concentration en iode dissout de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ [UM04].

On peut constater en regardant l'évolution des pertes de masses normalisées qu'il n'y a pas de ralentissement net de la vitesse d'altération de ces verres. Ceci est cohérent avec la morphologie des pellicules d'altération observées au MEB. En l'absence de « passivation » due à ces pellicules, il ne peut en effet pas y avoir de régime résiduel d'altération se mettant en place.

Bien qu'il n'y ait à strictement parler pas d'élément traceur disponible pour ces tests, on peut tout de même calculer une vitesse d'altération, qui sera une vitesse d'altération à minima. Le relâchement du phosphore en solution étant majorant, c'est à partir de celui-ci que seront calculées les vitesses pour les deux verres. On notera qu'en l'absence de régime résiduel d'altération, ces vitesses ne correspondent pas à un véritable V_R et seront donc notées simplement V . Les vitesses calculées de cette manière sont présentées dans le Tableau 3.13.

Verre	AgI-AgPO ₃	AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀
$V \text{ (g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}\text{)}$	$4,2.10^{-2}$	$2,2.10^{-2}$

Tableau 3.13. Vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement en phosphore des verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Malgré l'absence de traceur, il semblerait que la vitesse d'altération du verre AgI-AgPO₃ soit plus importante que celle du verre AgI-Ag₅P₃O₁₀. Ceci est cohérent avec les différences de pH observées pour ces deux tests. En effet, le verre AgI-AgPO₃ présente des pH plus faibles, ce qui peut s'expliquer par une quantité de phosphates relâchés en solution plus importante, et donc une dissolution du réseau vitreux plus élevée.

Compte tenu de la précipitation importante de Ag₅(P₂O₇)I, il est nécessaire de calculer la vitesse d'altération à partir de l'épaisseur de la pellicule altérée. Compte tenu du délitement plus

prononcé de la pellicule observée sur les massifs, ce calcul s'appuie sur les mesures effectuées sur les grains altérés. Les valeurs obtenues, notées $V_{\text{pellicule}}$, sont présentées dans le Tableau 3.14.

Verre	AgI-AgPO ₃	AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀
V (g.m ⁻² .j ⁻¹)	4,2.10 ⁻²	2,2.10 ⁻²
V _{pellicule} (g.m ⁻² .j ⁻¹)	0,5	0,4

Tableau 3.14. Vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement en phosphore et à partir de l'épaisseur de la pellicule d'altération des verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Comme on s'y attendait, on constate que les vitesses calculées de cette façon sont bien plus importantes que celles obtenues sur la base du relâchement en phosphore en solution, d'environ un ordre de grandeur.

Par rapport aux vitesses d'altération initiale, on peut voir qu'on a une chute de vitesse d'un facteur dix environ. Il y a donc bien un ralentissement de l'altération au cours du temps, mais celui-ci reste modeste et ne justifie à priori pas l'appellation de régime résiduel, terme que l'on réservera à une chute de vitesse plus importante (de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux premiers stades de l'altération), susceptible d'induire un réel effet retard sur la dissémination de l'iode.

2. Effet des agents de réticulation sur les verres phosphatiques

On s'intéresse à présent à l'effet des agents de réticulation sur la durabilité à long terme des verres purement phosphatiques (c'est-à-dire sans molybdène).

a) Verres du système Ag₅P₃O₁₀

i. Analyse du solide post-altération

Les images MEB du verre AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅, altéré à 50 °C en eau pure pendant 56 jours sont présentées Figure 3.21.

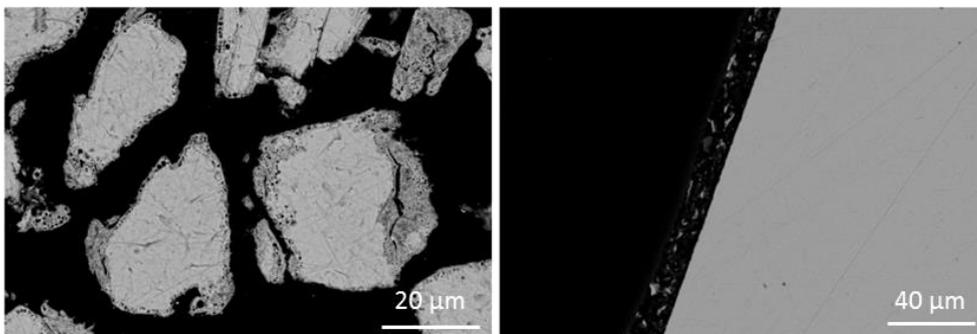


Figure 3.21. Micrographies MEB (BSE) de la poudre (gauche) et du massif (droite) du verre AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅, altéré à 50 °C en eau pure pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

On peut noter que les grains présentent une pellicule d'altération de taille irrégulière. Le massif présente lui une pellicule d'altération de dimension plus régulière mais particulièrement peu dense et non adhérente au verre sain. La poudre altérée a fait l'objet d'une analyse DRX, présentée Figure 3.22. Celle-ci montre que le solide altéré est peu cristallisé, avec la présence d'une seule phase cristalline, identifiée comme étant AgNbO_3 (ICDD-card : 04-001-8644). L'argent et le niobium ne pourront donc pas être utilisés comme traceurs pour caractériser l'altération de ce verre.

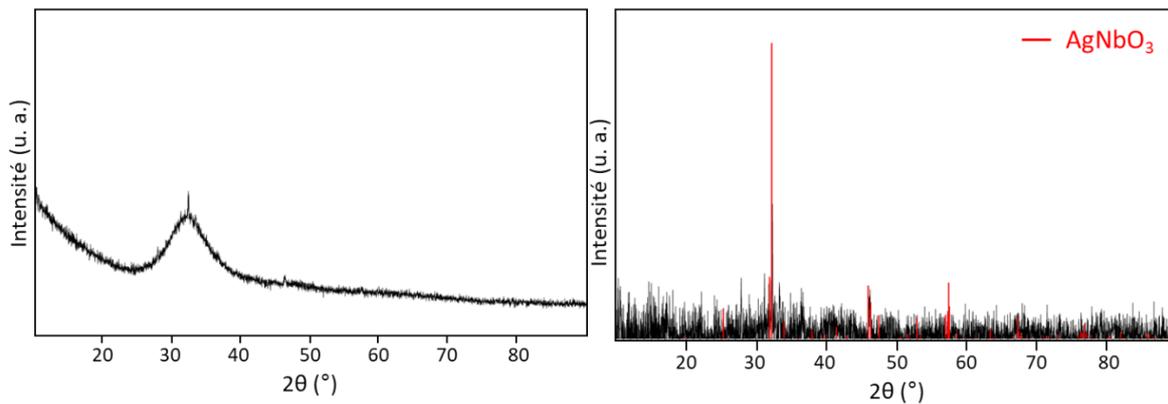


Figure 3.22. Diffractogramme (gauche) et identification des phases cristallines (droite) du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ après altération en eau pure, à 50°C , pendant 56 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

ii. Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en solution de l'argent et du phosphore, ainsi que l'évolution du pH, sont présentées Figure 3.23. Le niobium et l'iode n'ont, eux, pas été détectés en solution. L'absence du niobium peut s'expliquer par la précipitation de AgNbO_3 , constatée en DRX. En ce qui concerne l'iode, son absence peut s'expliquer par des pH très faibles au cours du test, entraînant son épuisement dans les lixiviats.

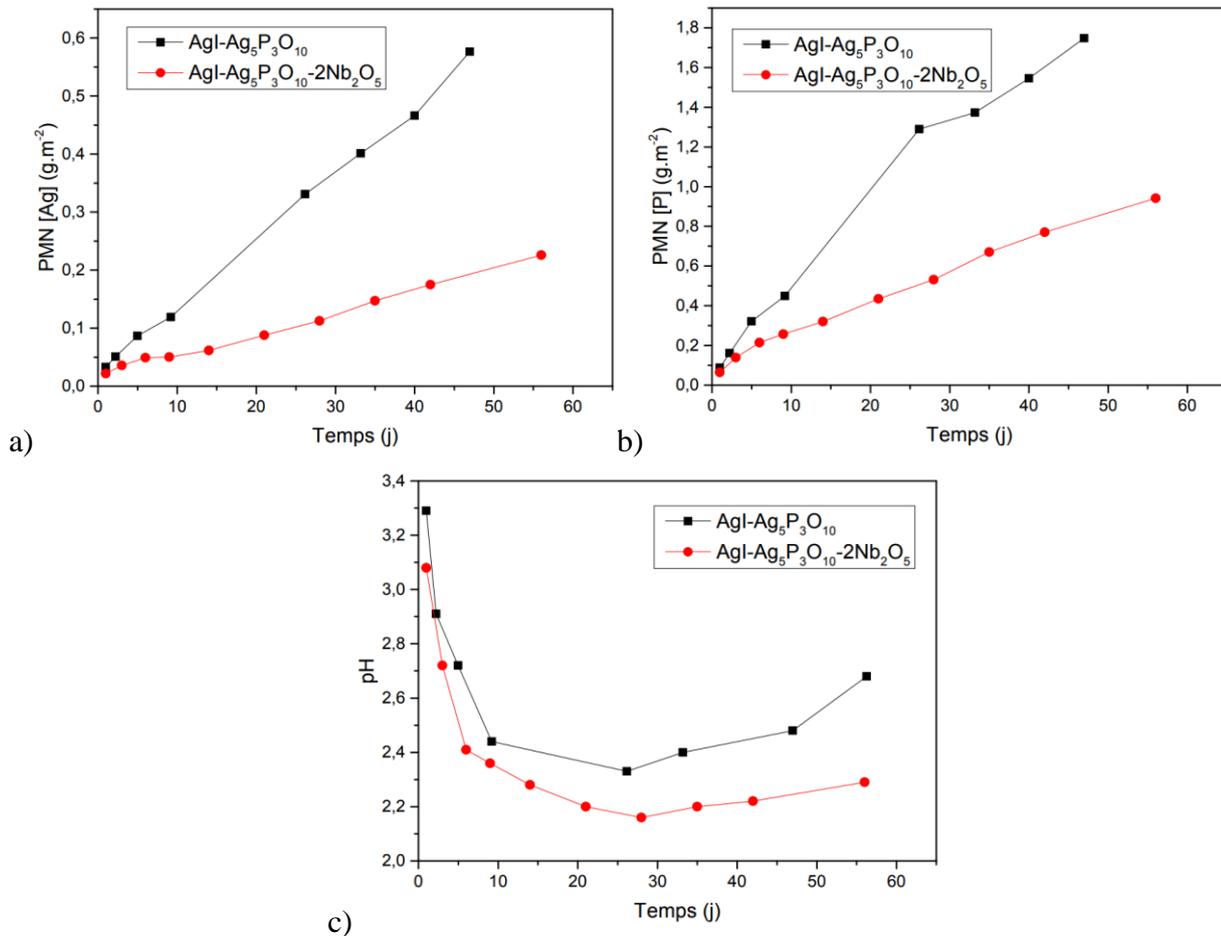


Figure 3.23. Evolution au cours du temps des pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a) et en phosphore (b), et évolution du pH (c), pour les verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Comme précédemment, on peut constater qu'il n'y a pas de ralentissement important de l'altération de ces verres au cours du temps, bien qu'au vu des pertes de masses normalisées du phosphore et de l'argent, le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ semble s'altérer moins vite que le verre sans niobium. Avant d'en tirer une conclusion définitive, ces valeurs ont été comparées à celles déduites des épaisseurs de pellicule d'altération. La pellicule observée au niveau du massif étant encore une fois très peu dense, on préférera calculer cette vitesse à partir de l'épaisseur altérée observée au niveau des grains, plus représentative de l'altération réelle en dépit d'une plus grande irrégularité.

Les vitesses d'altération calculées selon les deux méthodes sont présentées dans le Tableau 3.15.

Verre	AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀	AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -2Nb ₂ O ₅
V (g.m ⁻² .j ⁻¹)	2,2.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²
V _{pellicule} (g.m ⁻² .j ⁻¹)	0,4	0,2

Tableau 3.15. Vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement en phosphore et à partir de l'épaisseur de la pellicule d'altération des verres AgI- Ag₅P₃O₁₀ et AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours (S/V = 80 cm⁻¹).

Bien qu'aucune phase contenant du phosphore ne soit détectée en diffraction des rayons X, on peut voir que la vitesse calculée sur la base du relâchement en phosphore est tout de même sous-estimée d'un facteur 10 environ. Ceci impliquerait une rétention du phosphore au sein d'une phase mal cristallisée ou amorphe et/ou présente en faible proportion, et n'ayant pas été identifiée. Malgré cela, il semblerait que l'ajout de niobium entraîne bien une légère diminution de la vitesse d'altération à long terme de ce verre. Cependant, ce léger gain de durabilité n'est pas suffisant pour atteindre les valeurs visées (de l'ordre de 10⁻⁵ g.m⁻².j⁻¹, cf. Chapitre 1).

b) Verres du système AgPO₃

i. Analyse du solide post-altération

Le diffractogramme du verre AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅, après altération en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours, est présenté Figure 3.24. Il montre qu'après altération, le solide altéré est parfaitement amorphe, exempt de phase cristallisée.

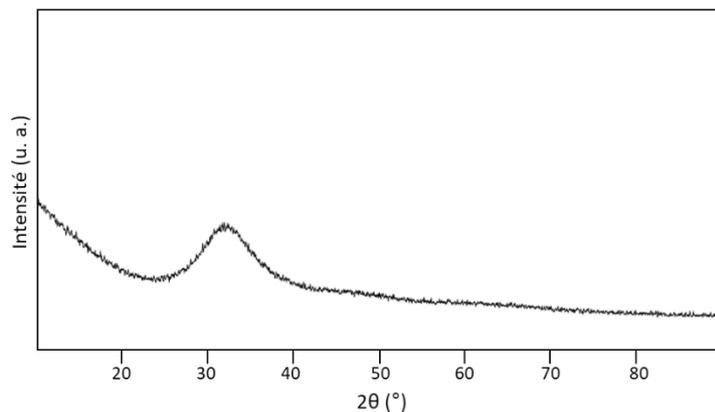


Figure 3.24. Diffractogramme du verre AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅ altéré en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours (S/V = 80 cm⁻¹).

L'image MEB de la poudre du verre AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅ altéré est présentée Figure 3.25. L'absence d'une image du massif s'explique par la disparition totale de ce dernier au cours du test. L'image MEB montre de plus que les grains sont altérés à cœur. En effet, il ne reste plus de

grains de verre sain, mais uniquement une phase recondensée dont les contours externes sont les vestiges des grains initiaux.

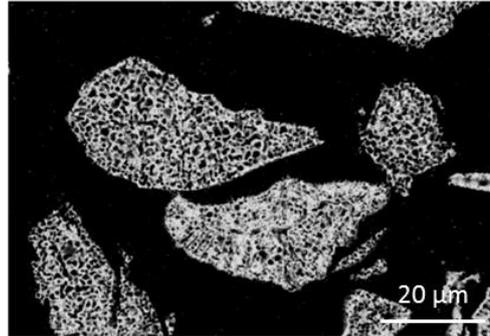


Figure 3.25. Micrographie MEB (BSE) du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ altéré en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

On présente Figure 3.26 une cartographie élémentaire réalisée sur les grains afin de déterminer les éléments présents dans cette phase recondensée. On constate que tous les éléments entrant dans la composition du verre font partie de cette phase résiduelle. Aucun d'entre eux ne pourra donc être utilisé comme élément traceur sur la durée totale du test pour déterminer la vitesse d'altération de ce verre.

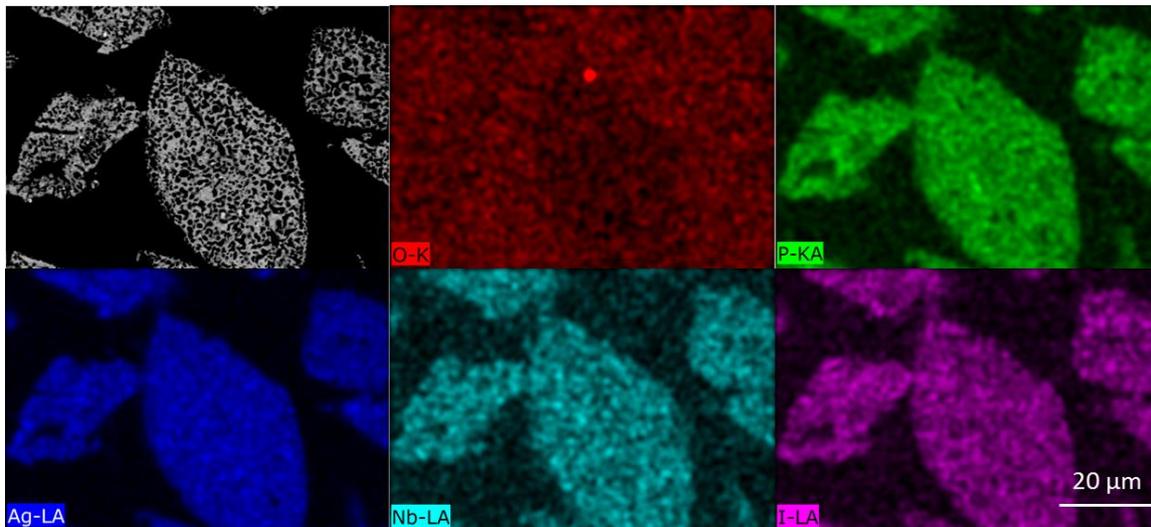


Figure 3.26. Cartographie élémentaire du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ altéré en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Concernant le verre au bismuth, les images MEB correspondantes sont présentées Figure 3.27. Bien que la morphologie des grains altérés soit différente de celle observée pour le verre au niobium, on peut voir que le verre est également altéré à cœur. En effet, l'image MEB montre que les grains de verre sain ont été totalement dissous, ne laissant derrière eux qu'une « coquille » vide. Une cartographie élémentaire réalisée sur ces « coquilles » (Figure 3.28) montre que celles-ci contiennent tous les éléments du verre, sans distinction particulière. Concernant le massif, l'analyse MEB montre, elle, une pellicule d'altération peu adhérente au

verre sain mais plus dense que celles observées pour les verres de type $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Comme précédemment, sa structure ne semble pas à même de pouvoir assurer un rôle de protection du verre.

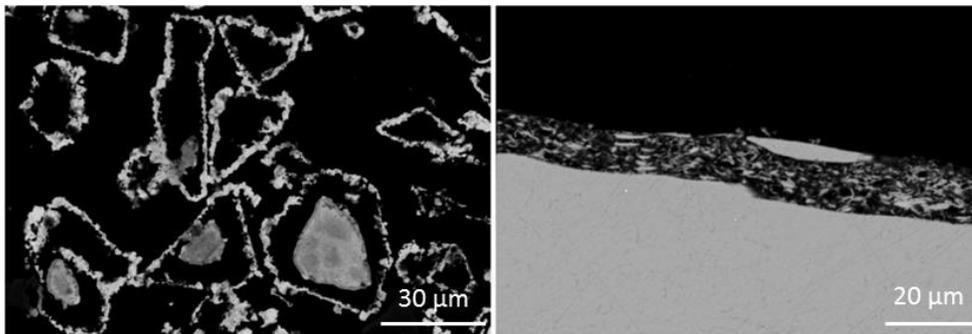


Figure 3.27. Micrographies MEB (BSE) de la poudre (gauche) et du massif (droite) du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$, altéré à 50 °C en eau pure pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

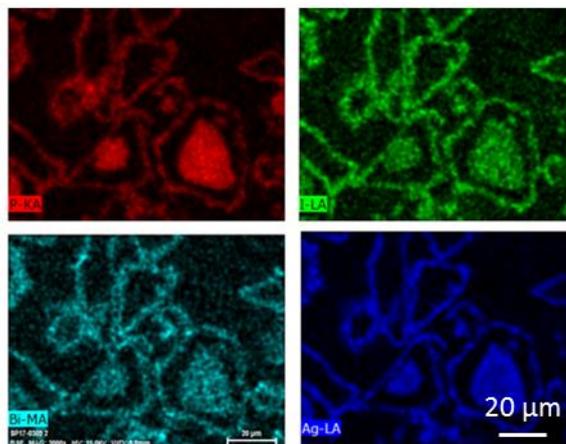


Figure 3.28. Cartographie élémentaire de la poudre du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ altéré en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Enfin, la poudre altérée a été caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 3.29). Cette analyse montre que deux phases cristallisées se forment lors de l'altération : BiPO_4 (ICDD-card : 00-015-0766) et $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$ (ICDD-card : 04-013-3975). Encore une fois, tous les éléments du verre faisant partie de phases précipitées, leur utilisation comme traceurs de l'altération sur la durée totale du test est compromise.

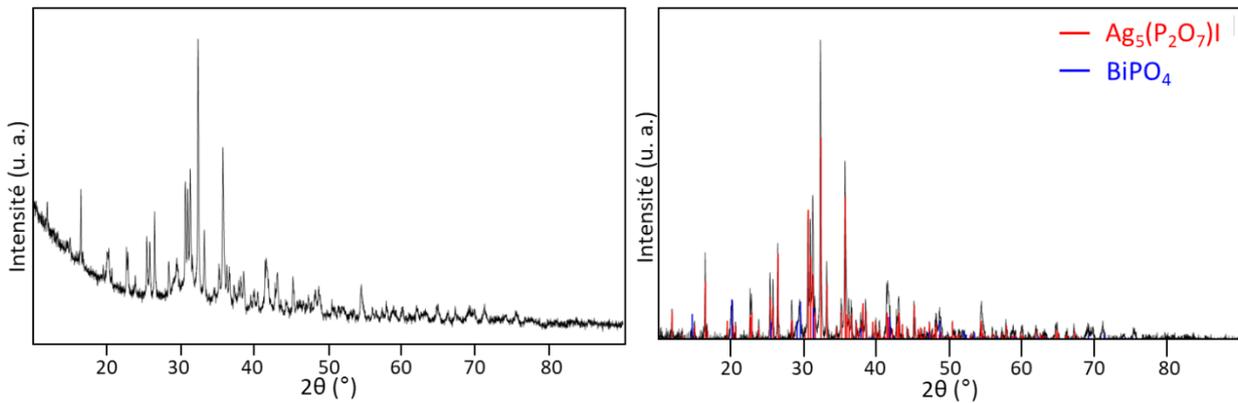


Figure 3.29. Diffractogramme (gauche) et identification des phases cristallines (droite) du verre AgI- $\text{AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ après altération en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

ii. Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution des pertes de masse normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en bismuth, ainsi que l'évolution du pH, sont présentées Figure 3.30. Le niobium n'a pas été détecté en solution, il est donc possible qu'il ait précipité au sein d'une phase amorphe, ou bien présente en trop faible quantité pour être détectée lors de l'analyse par diffraction des rayons X. Le bismuth, lui, n'a été détecté que lors des trois premières échéances, avec une concentration décroissante, ce qui est cohérent avec la précipitation de BiPO_4 au cours du test. Enfin l'iode n'a pas non plus été détecté en solution, ce qui peut s'expliquer encore une fois par des pH très acides menant à la formation de I_2 moléculaire.

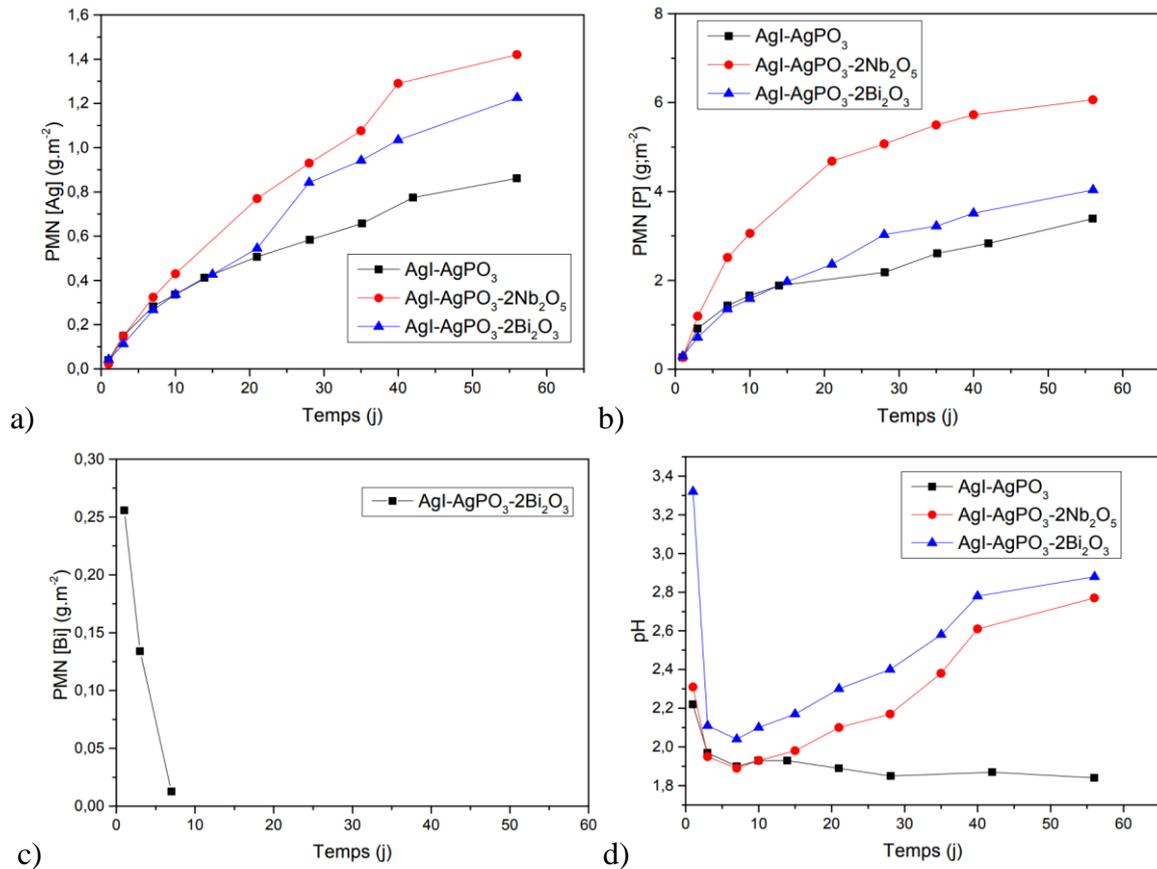


Figure 3.30. Pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et en bismuth (c), et évolution du pH au cours du temps pour les verres du système AgI-AgPO₃ altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Comme l'ont montré les analyses du solide post-altération, les pellicules d'altération formées ne semblent pas présenter de caractère protecteur. Il est donc peu vraisemblable qu'un régime résiduel d'altération puisse se développer dans ces conditions.

En théorie, on peut toujours calculer des vitesses d'altération sur la base des éléments relâchés en solution (ici le phosphore qui est majorant) et sur la base de l'épaisseur de la pellicule d'altération. Cependant, dans le premier cas, la caractérisation des solides altérés suggère que cette vitesse pourrait alors n'être représentative que de l'altération des structures résiduelles dans une eau préalablement chargée par l'altération totale des grains initiaux. Dans le cas du verre AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅ pour lequel le massif n'est plus présent à la fin du test, sachant que les grains sont altérés à cœur, on prendra le rayon moyen des grains (15 μm) comme épaisseur d'altération, tout en gardant à l'esprit que la vitesse calculée sera une vitesse à minima. Cette vitesse sera notée $V_{\text{cœur}}$. Pour comparaison avec l'autre méthode ($V_{\text{pellicule}}$), la vitesse du verre au bismuth sera calculée selon cette méthode également. En effet, pour ce verre, le $V_{\text{pellicule}}$ peut être calculé sur la base du monolithe. Or les observations MEB montraient que la pellicule d'altération observée sur le monolithe était peu adhérente et délitée. Il y a donc une incertitude importante sur ce calcul. Les vitesses calculées sont présentées dans le Tableau 3.16.

Verre	AgI-AgPO ₃	AgI-AgPO ₃ - 2Nb ₂ O ₅	AgI-AgPO ₃ - 2Bi ₂ O ₃
V (g.m ⁻² .j ⁻¹)	4,2.10 ⁻²	4,2.10 ⁻²	3,7.10 ⁻²
V _{pellicule} (g.m ⁻² .j ⁻¹)	0,4	-	1
V _{cœur} (g.m ⁻² .j ⁻¹)	-	1,3	1,3

Tableau 3.16. Vitesses d'altération calculées selon différentes méthodes pour les verres du système AgI-AgPO₃ avec agent de réticulation, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours (S/V = 80 cm⁻¹).

Comme on pouvait s'y attendre, les vitesses d'altération calculées sur la base de l'altération réelle observée au MEB sont bien plus importantes que celles calculées sur la base du relâchement des éléments en solution. On observe en effet ici une différence de l'ordre de deux ordres de grandeur. On peut ainsi noter que les deux verres réticulés s'altèrent avec une vitesse de l'ordre de la vitesse d'altération initiale V_0 puisque les vitesses d'altération dans les conditions de ce test sont supérieures à 1,3 g.m⁻².j⁻¹. Ceci confirme donc l'absence d'un régime résiduel d'altération pour ces verres. De plus, compte tenu de la très forte altération de ces verres, il semblerait que le bismuth et le niobium aient ici un effet négatif sur leur durabilité chimique à long terme en inhibant l'amorce d'une chute de vitesse.

On peut également noter que pour le verre AgI-AgPO₃-2Bi₂O₃, la vitesse d'altération calculée sur la base du monolithe ($V_{\text{pellicule}}$) est du même ordre de grandeur que celle calculée à minima sur la base de l'altération à cœur des grains ($V_{\text{cœur}}$). Dans ce cas, la pellicule altérée semble donc permettre de donner une estimation assez réaliste de la vitesse d'altération. On notera cependant que, la vitesse $V_{\text{cœur}}$ étant une vitesse donnée à minima, on ne peut pas totalement écarter l'hypothèse d'une perte de la pellicule d'altération lors du polissage, et donc une sous-estimation de $V_{\text{pellicule}}$.

3. Etude des verres phospho-molybdiques

a) Analyse du solide post-altération

La Figure 3.30 présente le diffractogramme ainsi que l'identification des phases cristallines présentes dans le verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} altéré. Après altération, on peut voir qu'il s'est formé deux phases, contenant à elles deux l'entièreté des éléments du verre : Ag₂MoO₄ (ICDD-card : 00-008-0473), et Ag₄I(PO₄) (ICDD-card : 00-059-0102). Il n'y a donc pas d'élément traceur pour l'altération de ce verre sur l'ensemble de la durée du test.

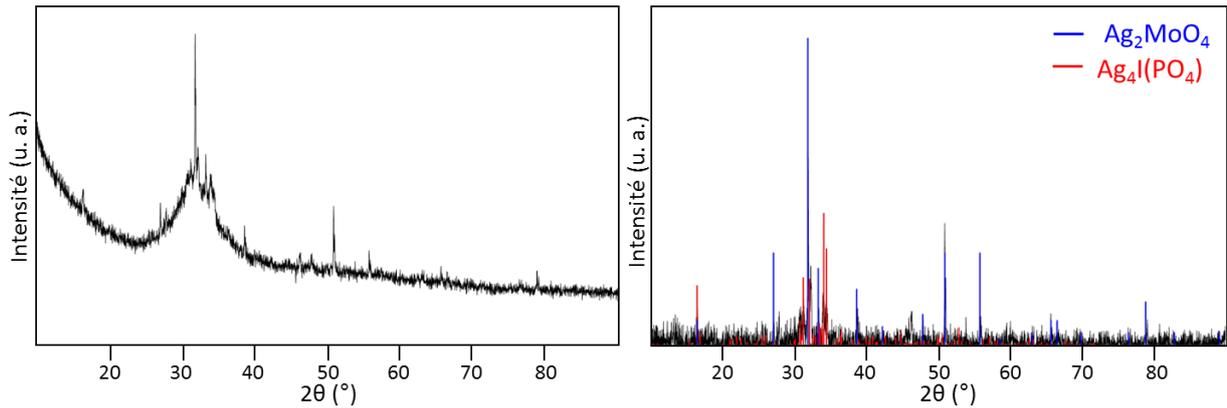


Figure 3.31. Diffractogramme (gauche) et identification des phases cristallines (droite) du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ après altération en eau pure, à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 56 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Les analyses DRX des verres phospho-molybdiques au niobium après altération sont présentées Figure 3.32. Ces deux verres sont très peu cristallisés et présentent la même phase cristalline, identifiée comme étant AgNbO_3 (ICDD-card : 04-012-4489).

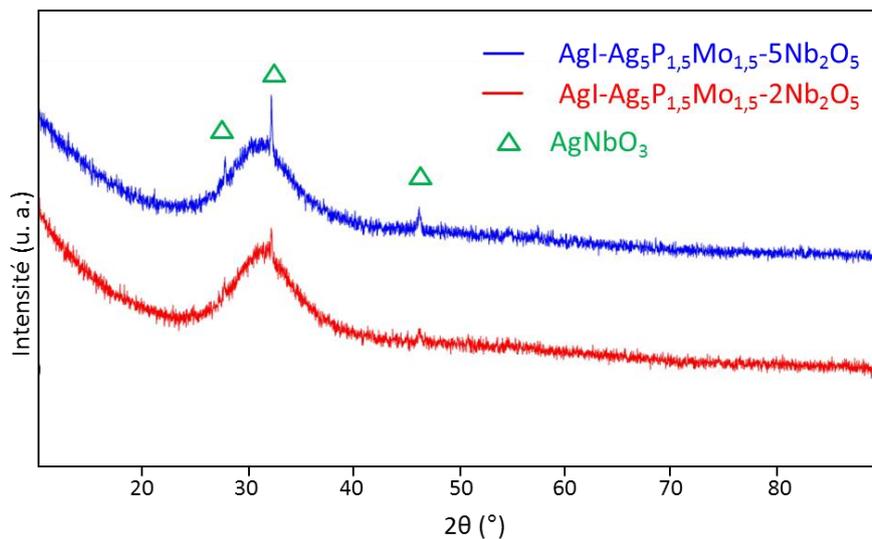


Figure 3.32. Diffractogramme des verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ après altération en eau pure, à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 56 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Les images MEB des trois verres phospho-molybdiques après altération sont présentées Figure 3.33. Pour le verre sans niobium, on observe une pellicule d'altération. Au niveau des grains, celle-ci semble être peu adhérente et se décolle du verre sain. Au niveau du massif en revanche, elle semble bien adhérer au verre sain, bien qu'elle présente une certaine porosité.

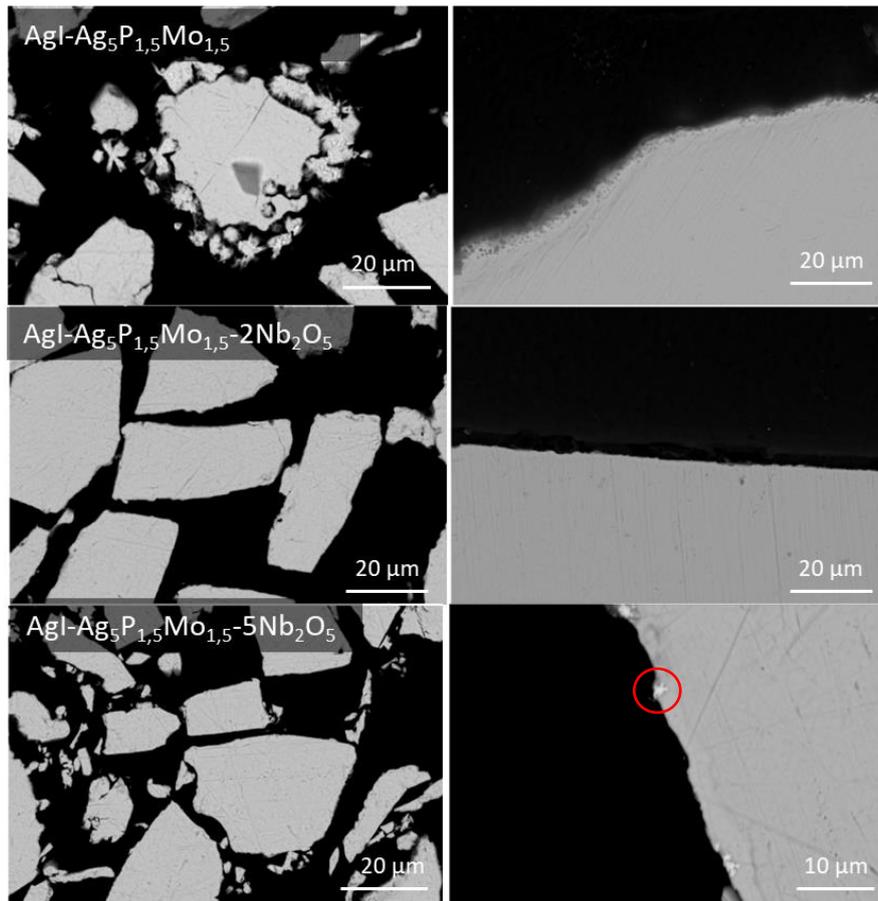


Figure 3.33. Micrographies MEB (BSE) des verres phospho-molybdiques altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

En ce qui concerne les verres au niobium, il n'y a pas de pellicule d'altération visible. Le massif du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ présente cependant quelques petits cristaux (entourés en rouge), très rares, répartis à la surface de l'échantillon. Compte tenu de leur très petite taille et de leur faible stabilité sous le faisceau d'électrons, ceux-ci n'ont pas pu être caractérisés précisément. Cependant, compte tenu des analyses DRX, on peut supposer qu'il s'agit de cristaux d' AgNbO_3 . Sur ce même massif, on peut également remarquer une légère délimitation à environ 2 μm de la surface vers le solide. Des analyses quantitatives n'ont pas révélé de différence de composition entre les deux zones. Cette délimitation est cependant très peu marquée et visible uniquement sur une partie de l'échantillon.

De manière générale, on note que les verres de type phospho-molybdiques sont particulièrement peu altérés (comparativement aux verres purement phosphatiques décrits précédemment), notamment les verres au niobium qui présentent des épaisseurs d'altération au maximum de l'ordre du μm (ici l'épaisseur altérée est considérée comme correspondant à la délimitation observée dans le verre sain).

b) Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution des pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en molybdène, ainsi que l'évolution du pH au cours du test, sont présentées Figure 3.34. Le niobium n'a pas été détecté en solution, ce qui peut s'expliquer par la précipitation de AgNbO_3 , détecté en DRX. L'iode n'a pas non plus été détecté en solution, ce qui peut s'expliquer par la précipitation de $\text{Ag}_4\text{I}(\text{PO}_4)$ dans le cas du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$. Dans le cas des deux autres verres, compte tenu du domaine du pH, il est peu probable que I_2 moléculaire se forme, c'est donc que la quantité d'iode relâchée en solution au cours du test est inférieure à la limite de détection.

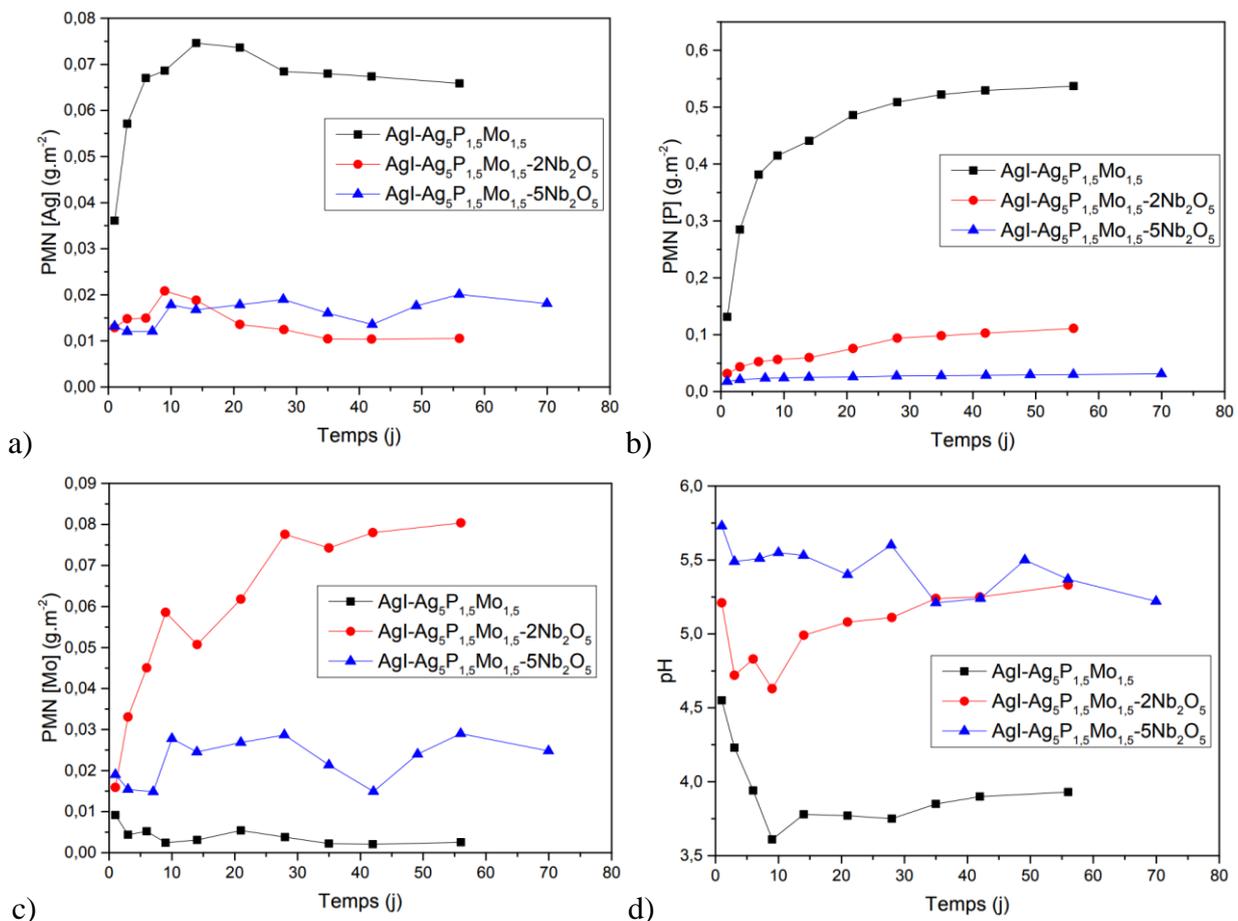


Figure 3.34. Pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et en molybdène (c), et évolution du pH au cours du temps pour les verres phospho-molybdiques altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Pour commencer, on peut noter que les pH relevés au cours de ces trois tests sont plus élevés que ceux observés au cours des tests d'altération des verres purement phosphatiques, et ce en particulier pour les verres phospho-molybdique au niobium, pour lesquels les pH restent principalement compris entre 5 et 5,5. Un calcul réalisé à l'aide du logiciel JCHESS [JCH01] (logiciel permettant de simuler l'état d'équilibre de systèmes aqueux complexes), à partir des concentrations en solution à la fin du test, donne un pH à l'équilibre de 5,3 pour le verre AgI-

$\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$. Les pH observés sont donc cohérents avec les concentrations élémentaires en argent, phosphore et molybdène.

On peut noter que le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ présente une diminution des PMN calculées sur la base du molybdène dès le début du test. Cela peut s'expliquer par la précipitation d' Ag_2MoO_4 . Le calcul de l'indice de saturation de cette phase à la première échéance donne en effet une valeur de 21, ce qui montre qu'elle est susceptible de se former dès cette première échéance. La vitesse négative observée par la suite au niveau des PMN calculées sur la base du relâchement en argent peut probablement s'expliquer par la précipitation du composé $\text{Ag}_4\text{I}(\text{PO}_4)$. Ce dernier incorporant du phosphore, il ne semble pas possible de déduire la « vraie » vitesse d'altération sur la seule base de l'évolution des PMN.

En ce qui concerne les verres au niobium, on n'observe pas à proprement parler de chute de vitesse traduisant le passage d'un régime initial d'altération à un régime résiduel. Il est cependant possible qu'on ait déjà atteint le régime résiduel au bout de 1 jour (date de la première échéance). Ceci semble confirmé par les très faibles valeurs de pertes de masses normalisées calculées, et par l'aspect du verre après altération.

Pour le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, la vitesse calculée à partir de l'évolution des PMN, sur la base du relâchement en phosphore, ne sera donnée qu'à titre indicatif. L'estimation de la vitesse d'altération sera donc basée sur la mesure de l'épaisseur de la pellicule d'altération. Pour les verres au niobium, en l'absence de pellicule d'altération visible, on se contentera de prime abord d'un calcul sur la base du relâchement des éléments en solution. En observant bien l'évolution des PMN, on peut cependant remarquer que l'évolution du molybdène suit exactement celle de l'argent, en particulier en ce qui concerne le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, ce qui peut laisser penser à la précipitation d'un composé à base de ces deux éléments, du type Ag_2MoO_4 . Un calcul de l'indice de saturation de ce composé s'impose donc afin de confirmer ceci. On obtient ainsi des indices de saturation à la première échéance de 4,3 et 4,9 respectivement pour les verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$. Cela confirme donc la précipitation de la phase Ag_2MoO_4 au cours de ces tests. Le fait que celle-ci ne soit pas détectée en DRX peut s'expliquer par le fait qu'elle soit présente en très faible quantité, ou par un caractère éventuellement mal cristallisé du composé précipité. En l'état, le molybdène ne sera donc pas considéré comme traceur. L'argent, précipitant en plus dans la phase AgNbO_3 , ne l'est pas non plus. La vitesse sera donc calculée uniquement sur la base du relâchement en phosphore.

Les vitesses ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau 3.17.

Verre	$V_{\text{pellicule}} \text{ (g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{R}} \text{ (P) (g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}\text{)}$
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}	0,4	1.10^{-3}
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-2Nb₂O₅	-	6.10^{-4}
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅	-	9.10^{-5}

Tableau 3.17. Vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement en phosphore et sur la base de l'épaisseur d'altération pour les verres phospho-molybdiques, altérés en eau pure, à 50 °C, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Dans un premier temps, on peut voir que la vitesse calculée sur la base de l'épaisseur de la couche d'altération et celle calculée sur la base du relâchement en phosphore pour le verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} sont différentes d'un facteur 100 environ. Cela confirme bien l'absence de traceur pour ce verre.

De plus, on peut voir que lorsque la teneur en niobium augmente, la vitesse d'altération diminue significativement, allant jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de $9.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}$. Dans ces conditions, le niobium semble bien jouer le rôle que l'on attendait de lui.

c) Discussion

Pour aller plus loin, nous avons cherché à caractériser plus précisément la pellicule d'altération du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅. Ce verre a donc été analysé par ToF-SIMS, permettant de donner une idée de la répartition des éléments dans la couche d'altération sur un profil en profondeur. Les profils obtenus en ions positifs et en ions négatifs sont présentés respectivement Figure 3.35 et Figure 3.36.

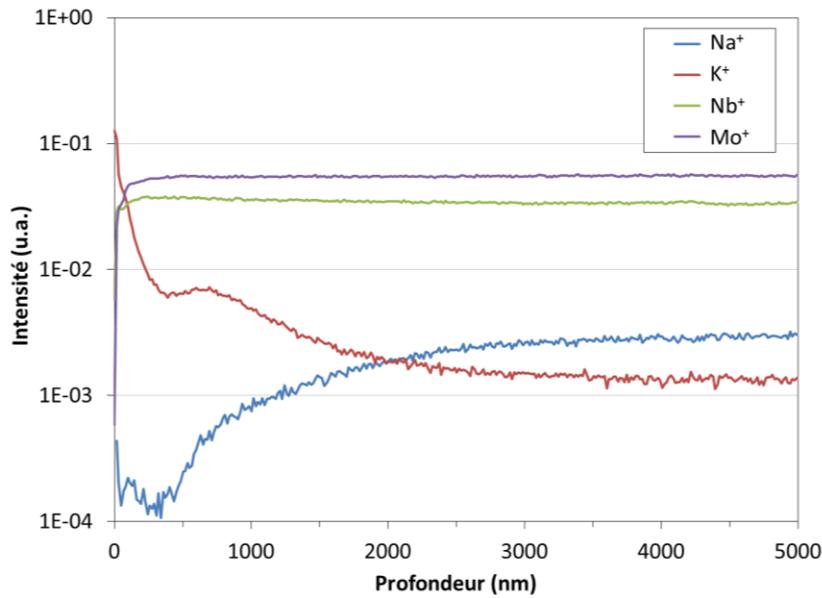


Figure 3.35. Profil ToF-SIMS en ions positifs de la pellicule d'altération du verre $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb_2O$, altéré en eau pure, à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

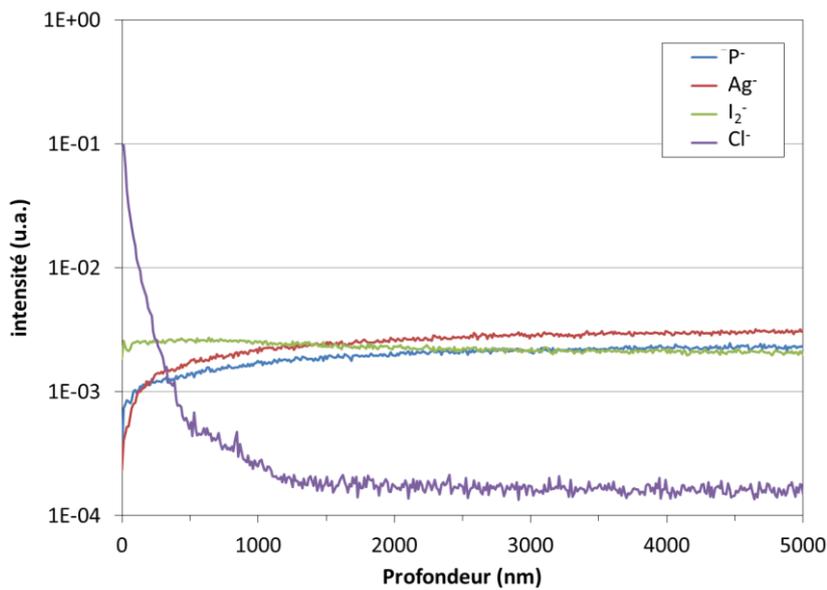


Figure 3.36. Profil ToF-SIMS en ions négatifs de la pellicule d'altération du verre $AgI-Ag_5P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb_2O$, altéré en eau pure, à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

En premier lieu, on peut voir que les deux profils présentent des éléments ne rentrant pas dans la composition du verre. Le potassium et le chlore viennent en réalité de l'électrode utilisée pour mesurer le pH au cours du test (et qui contamine de fait partiellement les solutions), tandis que le sodium est une impureté présente dans le verre initialement, associée au réactif $AgNO_3$ utilisé pour l'élaboration. On notera que ces trois éléments ne sont présents qu'à l'état de trace dans la pellicule d'altération, et sont détectés uniquement en raison de la très grande sensibilité de cette technique d'analyse. Ces éléments nous donnent cependant des informations sur l'altération du verre, et notamment sur la profondeur de pénétration de l'eau. Ainsi, on peut voir que la quantité de potassium et de chlore diminue dans la pellicule d'altération lorsque l'on se

rapproche du verre sain, jusqu'à atteindre un palier aux environs de 2000 nm de profondeur. De même, la concentration en sodium est faible en surface de la pellicule, jusqu'à atteindre un palier à la même profondeur environ. Ceci peut s'expliquer par une pénétration de l'eau jusqu'à cette profondeur, appauvrissant la surface en sodium (qui est très mobile), et entraînant avec elle le potassium et le chlore présent en solution jusque dans le verre. Cela correspondrait ainsi à la légère délimitation observée à 2 μm de la surface des grains altérés lors des observations MEB. Cette concordance permet en outre de valider la profondeur calculée pour établir les profils ToF-SIMS, laquelle, en l'absence de validation externe, peut être empreinte d'erreurs liées notamment à la rugosité des échantillons [PRI]. Cependant, la pénétration de l'eau jusqu'à cette profondeur n'entraîne pas nécessairement l'altération du réseau vitreux jusqu'à cette même profondeur. On voit ainsi que la concentration en niobium, en molybdène et en iode ne décroît qu'à partir d'environ 100 nm de la surface, tandis que l'argent et le phosphore sont moins concentrés dans la pellicule à partir d'une distance située à environ 500 nm de la surface. Il semblerait donc que la dissolution de ces éléments ne soit pas congruente. Ceci expliquerait également l'absence apparente d'évolution de composition relevée lors des analyses quantitatives par EDS entre la zone altérée et le verre sain car ces modifications se concentrent sur une faible épaisseur pour les éléments majeurs (inférieure à la résolution spatiale de cette technique qui est supérieure à 1 μm dans nos conditions). Pour ce qui est des éléments à l'état de trace (K, Cl), le seuil de détection en EDS étant d'environ 0,1 %_{mass.}, cela implique que leur teneur est inférieure à cette valeur. Rappelons enfin que l'hydrogène associé aux molécules d'eau ou sous d'autres formes chimiques (groupements OH, hydrogène-phosphate ...) ne peut pas être détecté par cette analyse.

L'absence de délimitation nette entre le verre sain et la pellicule d'altération complique le calcul de la vitesse d'altération sur la base de la pellicule altérée. Néanmoins, on peut considérer qu'à partir du moment où l'eau a pénétré, le verre n'est plus sain et on est déjà dans la pellicule d'altération. On aurait alors une épaisseur altérée de l'ordre de 2 μm . Cette approche attribuerait alors la résistance à l'altération à une résistance à la pénétration de l'eau. Il est à noter que cette terminologie ne présume pas de la forme réelle sous laquelle l'eau pourrait se trouver. En effet, ce transport pourrait être réactif et impliquer la dissociation de l'eau pour former des espèces hydrogénées comme des groupements P-OH ou autres. Ce point n'a pas été investigué plus avant.

On peut également considérer que tant que l'on n'observe pas de baisse de la teneur en éléments constitutifs du verre, le verre n'est pas à proprement parler altéré. Dans ce cas-là, on considérerait une épaisseur altérée d'environ 500 nm, distance à partir de laquelle le phosphore et l'argent commencent à diminuer. La vitesse calculée est alors représentative de la résistance du réseau vitreux (le phosphore étant l'un des formateurs de réseau) à l'altération. Précisons que l'altération du réseau vitreux est de nature à pouvoir favoriser la pénétration ultérieure de l'eau et peut donc entretenir cette dernière.

Les vitesses calculées selon ces deux approches sont présentées dans le Tableau 3.18.

Verre	$V_{\text{eau}} (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$	$V_{\text{réseau}} (\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅	$1,6.10^{-1}$	$3,9.10^{-3}$

Tableau 3.18. Vitesses d'altération, calculées selon différentes approches, du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅, altéré en eau pure, à 50 °C, pendant 70 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

On constate que selon l'approche considérée, la vitesse calculée peut varier d'un facteur 100, ce qui peut changer drastiquement la nature des conclusions réalisées sur la durabilité chimique de ces verres. Par analogie avec le cas des verres alumino-borosilicatés de conditionnement des solutions de produits de fission pour lesquels le bore, formateur de réseau, est utilisé pour définir la vitesse résiduelle, on pourrait retenir une vitesse de l'ordre de $3,9.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ comme caractéristique. Cette valeur est supérieure d'un ordre de grandeur à celle déterminée sur la base des PMN ce qui impliquerait que le phosphore issu de l'altération du verre ait pu se recondenser au sein d'une phase secondaire qui n'a pas été détectée.

Pour aller un peu plus loin dans la compréhension de l'altération de ce verre, et caractériser plus précisément le type de mécanisme entrant en jeu, on peut également tracer l'évolution de l'épaisseur altérée (calculée sur la base du relâchement des éléments en solution) en fonction de la racine carrée du temps. On fait ici l'hypothèse que la recondensation du phosphore au sein d'une phase secondaire n'a qu'une incidence marginale sur le fait que l'information contenue dans le relâchement de cet élément traduit majoritairement l'altération du verre. Le graphique correspondant est présenté Figure 3.37.

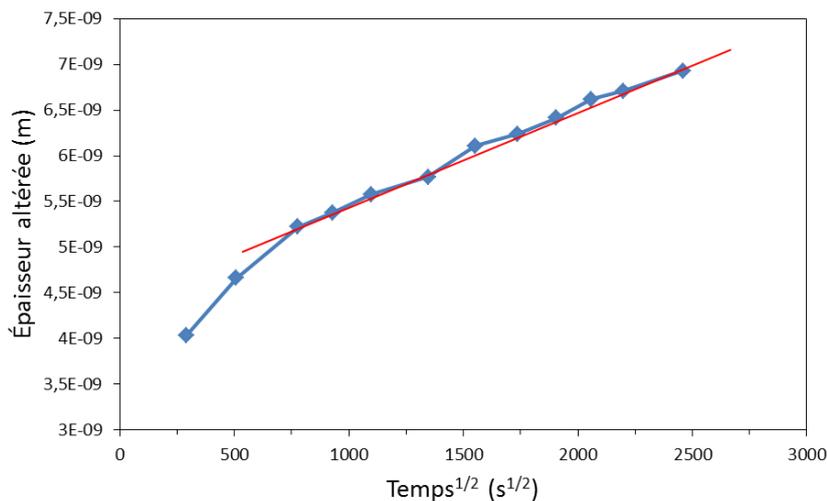


Figure 3.37. Evolution de l'épaisseur altérée (calculée sur la base du relâchement en solution du phosphore) en fonction de la racine carrée du temps, pour le verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-2Nb₂O₅ altéré en eau pure, à 50 °C, pendant 70 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

On peut voir que l'évolution de l'épaisseur altérée en fonction de la racine carrée du temps, calculée sur la base du relâchement du phosphore en solution, présente un domaine linéaire à partir de 7 jours d'altération. Cela signifie que l'altération de ce verre est régie par un mécanisme de diffusion. En effet, dans le cas d'un mécanisme diffusif et pour une géométrie sphérique, on peut définir l'épaisseur altérée selon l'équation suivante :

$$e = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}$$

A partir du coefficient directeur de la droite, on peut ainsi déduire le coefficient D , correspondant à un coefficient de diffusion apparent, rendant compte du transport de plusieurs espèces simultanément. On obtient ainsi un coefficient de diffusion de l'ordre de 8.10^{-25} m²/s. Ce coefficient est attendu comme très dépendant du pH du milieu d'altération. En effet, il a notamment été montré dans le cas des verres borosilicatés que ce coefficient pouvait augmenter de plusieurs ordres de grandeurs lorsque le pH diminuait. A pH 8, le coefficient de diffusion du verre SON68⁷, calculé sur la base du relâchement du bore en solution, est de l'ordre de 10^{-23} m².s⁻¹ [CHA07]. Compte tenu de la différence de pH, notre verre de phospho-molybdate de niobium présente donc un coefficient de diffusion intéressant dans le contexte de recherche d'un matériau à forte durabilité chimique. En outre, cela confirme bien le fait que malgré la pénétration de l'eau dans le verre jusqu'à une profondeur importante, les éléments du verre sont peu mobiles et se retrouvent peu en solution. Encore une fois, le point important étant de limiter la dissémination de l'iode dans l'environnement, la rétention des éléments observée ici est particulièrement intéressante.

4. Discussion

Si on cherche à comparer les deux types de verres étudiés, à savoir les verres purement phosphatiques et les verres phospho-molybdiques, on peut noter des différences de comportement significatives lors de l'altération. En effet, malgré l'ajout d'agents de réticulation, les verres purement phosphatiques ne montrent qu'une très légère amélioration de la résistance à l'altération, voire pas du tout d'amélioration dans le cas des verres du système AgI-AgPO₃-xMe_yO_z. Dans le cas des verres phospho-molybdiques en revanche, l'augmentation de la teneur en niobium a un effet non négligeable sur la durabilité chimique observée.

Une des grandes différences observées entre ces deux types de verres au cours des tests réalisés est une différence de pH des lixiviats. En effet, les verres purement phosphatiques entraînent rapidement des chutes de pH très importantes en solution, avec des valeurs descendant

⁷ Le verre SON68 est un verre borosilicaté de référence, équivalent au verre R7T7 mais non radioactif dans lequel les éléments radioactifs ont été simulés selon des règles spécifiques.

en dessous de 3, soient des pH très acides. Les verres de phospho-molybdate au niobium en revanche imposent des pH situés entre 5 et 5,5, soit des pH bien plus proches de la neutralité. Compte tenu du rôle prépondérant des ions H^+ dans l'altération de ces verres, via la désalcalinisation du verre, exposant les chaînes à des réactions d'hydrolyse (cf. § II.2.a.i.), on peut supposer que le fait que les verres purement phosphatiques imposent rapidement des pH très acides ne fait qu'accentuer l'altération de ces verres qui s'auto-entretient alors. Dans ces conditions, l'action de polymérisation du réseau des agents de réticulation n'est pas suffisante pour limiter l'altération.

Dans le cas des verres au molybdène, les pH plus proches de la neutralité, limiteraient la réaction de désalcalinisation et donc l'hydrolyse des chaînes s'ensuivant. Dans ces conditions, l'augmentation du degré de polymérisation, induite par l'introduction de niobium dans la composition, a un effet réel sur la limitation de l'altération de ces verres. On peut cependant se demander si ce sont ces pH élevés qui limitent l'altération du verre, ou bien si c'est le fait que le verre soit plus durable qui limite la baisse de pH. Afin de vérifier ceci, il pourrait être intéressant de réaliser des tests avec ces mêmes verres en imposant un pH acide, et de voir comment le pH influe sur leur altération.

Si on cherche à comparer les valeurs obtenues ici pour des tests à fort progrès d'altération, avec celles obtenues dans le § II, sur le régime initial d'altération, on peut voir que les tendances étaient déjà les mêmes, à savoir que les agents de réticulation avaient peu d'impact sur les vitesses d'altération initiales des verres purement phosphatiques, mais montraient un effet sur celles des verres phospho-molybdiques.

5. Conclusion

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'altération à long terme, en eau pure. Nous avons ainsi pu montrer que les verres purement phosphatiques ne présentaient pas de régime résiduel d'altération à proprement parler, entraînant des vitesses d'altération particulièrement importantes. L'ajout d'agents de réticulation à ces verres entraîne une chute modérée de la vitesse dans le cas des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$, les vitesses calculées restant du même ordre de grandeur. Dans le cas des verres du système $AgPO_3$, on n'observe même pas du tout d'effet de ces agents de réticulation.

Les verres phospho-molybdique présentent cependant un comportement différent face à l'altération en eau pure. En effet, une fois réticulés par le niobium, on observe pour ces verres l'apparition d'un régime résiduel d'altération, menant à un gain considérable de durabilité chimique par rapport aux premiers stades de l'altération. Concernant le verre le plus résistant, des analyses supplémentaires ont montré que bien que l'eau pénètre jusqu'à une profondeur d'environ $2 \mu m$ dans le verre, les éléments sont mobiles sur des épaisseurs très inférieures. Ces

observations nous ont menés à une discussion sur la définition de la durabilité chimique de ces verres. Compte tenu du contexte des verres pour le conditionnement des déchets nucléaires, nous avons choisi de définir la durabilité chimique comme correspondant à l'altération du réseau vitreux, soit une vitesse d'altération déterminée sur cette base de l'ordre de $3,9.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Comparativement aux vitesses obtenues pour les verres purement phosphatiques (comprises entre 1,3 et 0,2 $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour les meilleures), on a donc un gain significatif de durabilité chimique et on se rapproche des valeurs visées de $6.10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (obtenue pour le verre R7T7 dans les mêmes conditions). Enfin les différences de comportement observées entre les verres purement phosphatiques et les verres phospho-molybdiques ont pu être expliquées en terme de pH. En effet, les verres purement phosphatiques imposent rapidement des pH très acides, qui semblent entretenir l'altération du verre. Dans le cas des verres phospho-molybdiques, le pH des lixiviats, plus proche de la neutralité, limite le phénomène d'hydrolyse.

IV. Etude de l'influence du milieu sur le régime d'altération résiduel

Afin d'obtenir une analyse plus concrète de la durabilité chimique des verres considérés, on s'intéresse ici à leur altération dans des conditions plus proches des conditions réelles de stockage. On étudie pour cela l'altération à long terme des verres en eau synthétique du CO_x, dans les mêmes conditions que précédemment (tests réalisés à 50 °C, avec un rapport S/V de 80 cm⁻¹).

1. Etude des verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀ sans agent de réticulation

Dans un premier temps, l'influence du milieu sur les verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀, pour lesquels on a montré qu'ils présentaient une faible résistance à l'altération en eau pure, a été étudiée.

a) Analyse du solide post-altération

On présente Figure 3.38 les diffractogrammes des verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀ altérés en eau du CO_x.

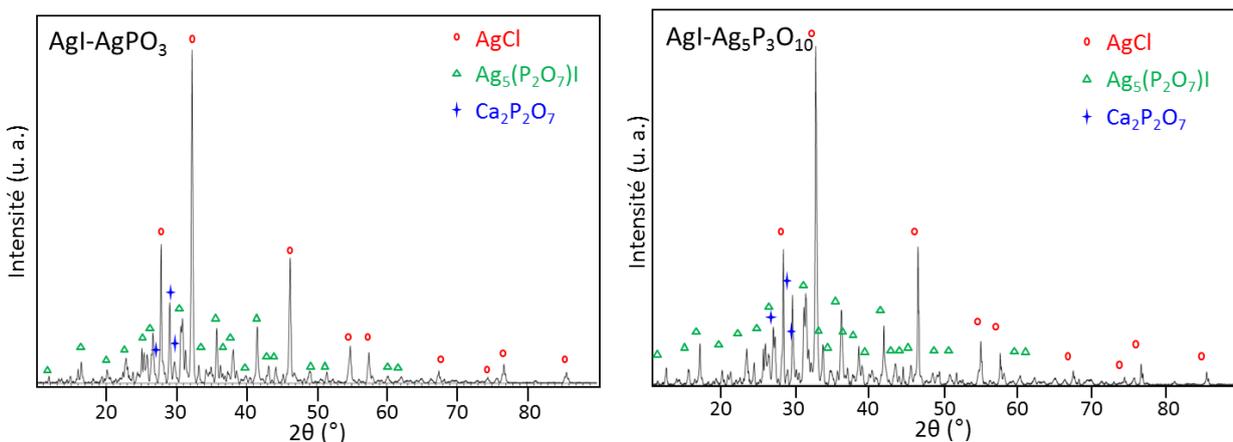


Figure 3.38. Diffractogrammes des verres AgI-AgPO₃ (gauche) et AgI-Ag₅P₃O₁₀ (droite) altérés en eau du CO_x, à 50 °C, pendant 70 jours (S/V = 80 cm⁻¹).

On peut voir dans les deux cas que le solide résiduel est très cristallisé, et qu'il présente les mêmes phases pour les deux compositions. La pellicule d'altération est ainsi composée en majorité de AgCl (ICDD-card : 00-031-1238) et de Ag₅(P₂O₇)I (ICDD-card : 04-013-3975). On trouve également un composé de type phosphate de calcium : Ca₂P₂O₇. On peut d'ores et déjà voir un effet du milieu d'altération sur les phases formées, le chlore et le calcium venant en effet de l'eau du CO_x (la contamination en chlore liée à l'électrode de mesure du pH est négligeable devant la concentration en chlore de l'eau du CO_x). De plus, les phases cristallisées contenant tous les éléments de la composition du verre, il n'y a pas d'élément traceur pour l'altération de ces verres sur l'ensemble de la durée du test.

Les images MEB réalisées sur la poudre de ces deux verres après altération sont présentées Figure 3.39. Dans le cas du verre AgI-AgPO_3 , le massif n'a pas été retrouvé à l'issue du test, et n'a donc pas pu être observé. Concernant le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, bien que le massif ait été retrouvé, la pellicule d'altération n'a pas pu être observée au MEB, celle-ci étant très peu adhérente et s'étant totalement fractionnée lors de l'étape de polissage.

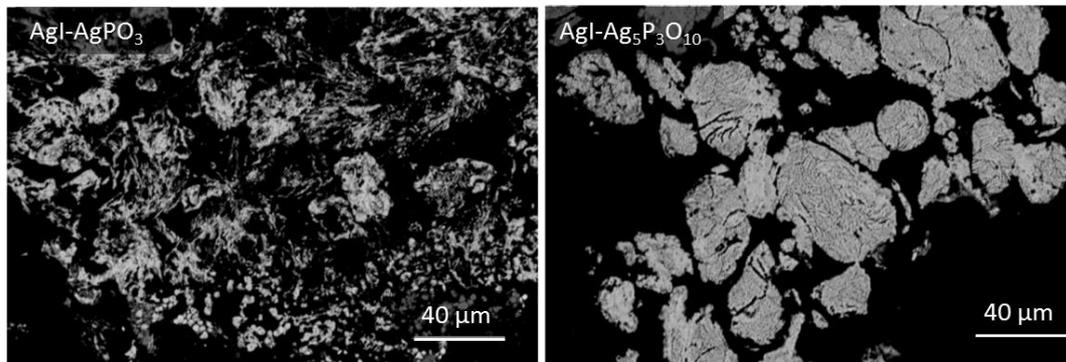


Figure 3.39. Micrographies MEB (BSE) des verres AgI-AgPO_3 (gauche) et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (droite) altérés en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

On peut voir sur ces images que les deux verres présentés sont particulièrement altérés. Dans le cas du verre AgI-AgPO_3 , les grains ont perdu leur intégrité pour se transformer en une masse de matière poreuse. Le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ semble à cet égard moins altéré, puisque l'on peut encore distinguer les contours initiaux des grains. On peut cependant constater que ces derniers sont altérés à cœur, des chemins de diffusion de l'eau étant visibles au cœur des grains. En comparant ces images à celles obtenues pour les mêmes verres, mais altérés en eau pure (cf. § III.1.a.), on peut déjà dire que ceux-ci sont moins résistants à l'altération en eau du CO_x .

b) Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution des pertes de masse normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent et en phosphore, l'évolution de la concentration en chlore et en calcium en solution, ainsi que l'évolution du pH au cours du temps sont présentées Figure 3.40. L'iode n'a pas été détecté en solution, ce qui peut s'expliquer par la précipitation de $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$, phase observée en diffraction des rayons X.

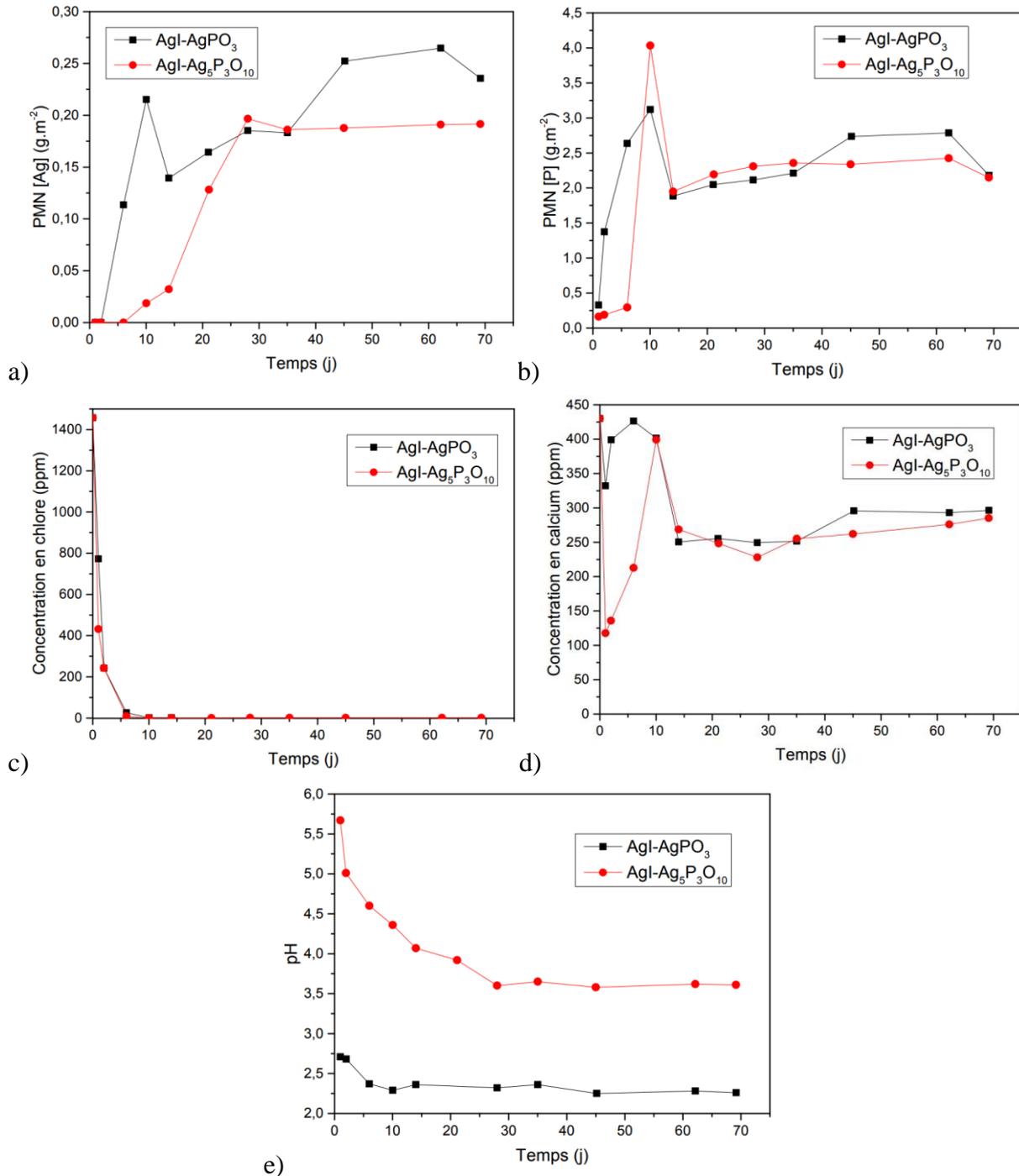


Figure 3.40. Evolution des pertes de masses normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent (a) et en phosphore (b), évolution de la concentration en chlore (c) et en calcium (d) en solution, et évolution du pH (e) au cours du temps des verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀, altérés en eau du CO₂, à 50 °C, pendant 70 jours (S/V = 80 cm⁻¹).

On peut voir que la concentration en chlore chute à zéro dès les premiers jours du test, tandis que l'argent n'est détecté en solution qu'à partir du troisième jour. Cela montre l'effet très important du chlore sur l'altération de ces verres. Ce dernier séquestre en effet immédiatement l'argent issu de l'altération du verre pour former AgCl. Dans le cas de ces tests statiques, la solution n'est pas renouvelée et le chlore n'a donc plus d'effet une fois consommé totalement.

On peut cependant imaginer qu'avec un renouvellement de la solution, on continuerait à former AgCl. Concernant le calcium, on voit que sa concentration en solution varie de façon identique à la concentration en phosphore, jusqu'à trouver un équilibre à une valeur d'environ 300 ppm de calcium. Cet élément joue donc également sur l'altération du verre en venant capter une partie du phosphore. Compte tenu de la quantité importante restant en fin de test, on peut cependant penser que l'on atteint rapidement un équilibre avec la formation d'un phosphate de calcium et de $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$.

Concernant l'évolution du pH au cours de ces tests, on peut voir que l'introduction des verres en solution entraîne une baisse de pH très rapide (le pH initial de l'eau du COx à 50 °C étant fixé à 6,65) et ceci malgré la présence initiale de carbonates dans l'eau du COx. On constate cependant que le pH du verre AgI-Ag₅P₃O₁₀ se stabilise à une valeur plus élevée que dans le cas du verre AgI-AgPO₃ (environ 3,5 pour le verre AgI-Ag₅P₃O₁₀, contre moins de 2,5 pour le verre AgI-AgPO₃).

c) Calcul de la vitesse d'altération

Compte tenu de de l'altération particulièrement importante de ces verres observée par microscopie, le calcul d'une vitesse d'altération sur la base du relâchement des éléments en solution n'aurait pas de sens. On se contentera donc pour ces verres de calculer une vitesse d'altération en se basant sur les observations microscopiques. En l'absence de pellicule observable sur les massifs, on réalisera ce calcul à partir des grains. Les grains étant altérés à cœur, on considèrera une épaisseur altérée de 15 µm, ce qui correspond au rayon moyen de ces grains. On obtient alors des vitesses de l'ordre de 1 g.m⁻².j⁻¹ pour les deux verres. On notera cependant que ces vitesses ne sont que des vitesses à minima. Or, compte tenu des observations microscopiques et des valeurs de pH des lixiviats, on peut s'attendre à ce que le verre AgI-AgPO₃ s'altère avec une vitesse réelle plus importante que le verre AgI-Ag₅P₃O₁₀.

De manière générale, on peut cependant constater que ces verres s'altèrent plus vite en eau du COx qu'en eau pure, d'un ordre de grandeur au minimum (les vitesses obtenues en eau pure étant respectivement de 0,5 et 0,4 g.m⁻².j⁻¹ pour les verres AgI-AgPO₃ et AgI-Ag₅P₃O₁₀). Compte tenu des vitesses calculées, on peut considérer que ces verres s'altèrent à des vitesses proches de celles observées lors du régime initial. Encore une fois, on n'observe donc pas de régime résiduel d'altération au sens attendu.

2. Etude des verres de phosphate réticulés

On s'intéresse à présent à l'influence du milieu d'altération sur les verres purement phosphatiques, réticulés par le bismuth et le niobium.

a) *Cas des verres réticulés au niobium*

i. *Analyse du solide post-altération*

Les diffractogrammes des verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau du CO_x , sont présentés Figure 3.41.

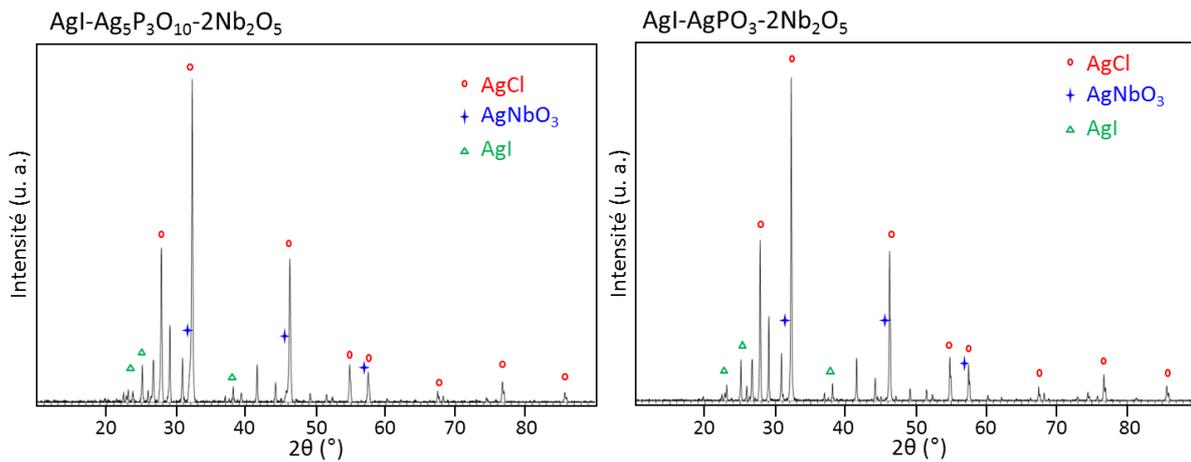


Figure 3.41. Diffractogrammes des verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 60 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

On peut voir que les solides résiduels sont très cristallisés. Dans les deux cas, les trois mêmes phases ont été identifiées : AgCl (ICDD-card : 00-031-1238), AgNbO_3 (ICDD-card : 00-052-0405) et AgI (ICDD-card : 00-025-0670).

Les poudres et les massifs altérés ont ensuite été observés par microscopie électronique à balayage, afin d'estimer l'épaisseur altérée. Les images réalisées sont présentées Figure 3.42 et Figure 3.43. Dans le cas du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, le massif s'étant complètement délité au cours du test, aucune image n'est présentée.

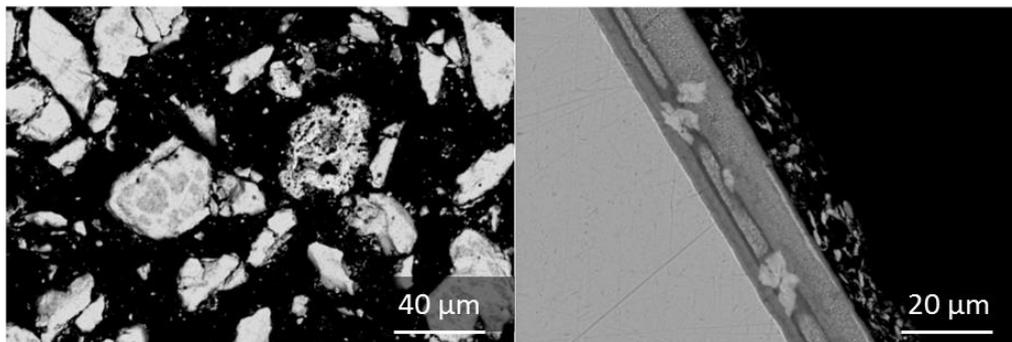


Figure 3.42. Micrographies MEB (BSE) du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, altéré en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 60 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

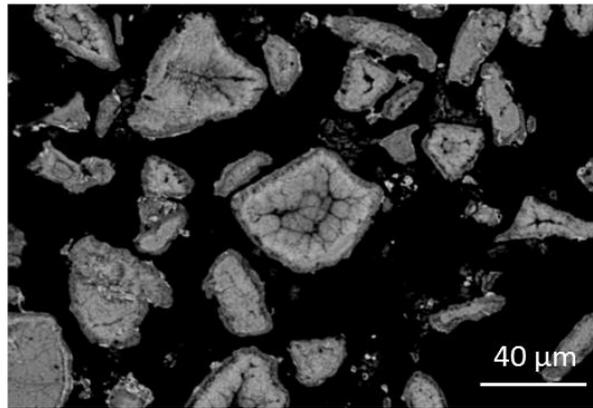


Figure 3.43. Micrographies MEB (BSE) du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, altéré en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 60 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Dans les deux cas, on peut constater que le verre est particulièrement altéré. Contrairement au cas du verre AgI-AgPO_3 sans niobium, les grains du verre au niobium sont encore intègres après le test. Dans les deux cas cependant, on peut constater que des chemins de diffusion de l'eau sont visibles au centre des grains. On peut donc dire que ceux-ci sont altérés à cœur. Dans le cas du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, on peut voir sur le morceau de verre massif que la pellicule d'altération présente différentes couches. Afin d'identifier ces dernières précisément, on a réalisé une cartographie élémentaire de ce massif (Figure 3.44).

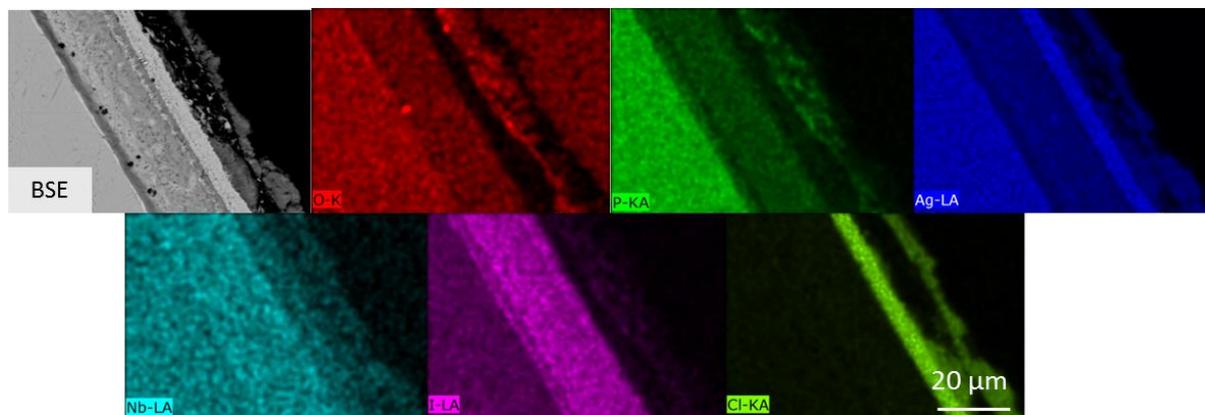


Figure 3.44. Cartographie élémentaire du massif du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, altéré en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 60 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Hors zone périphérique desquamée (non prise en compte dans le calcul de l'épaisseur), on peut voir que la pellicule d'altération se décompose en deux couches principales. La couche externe est composée principalement d'argent et de chlore, il s'agit donc probablement d' AgCl . Cette couche est cependant poreuse et peu adhérente, il est donc peu vraisemblable qu'elle possède un caractère protecteur. En dessous de cette couche, on peut observer une couche riche en iode. Compte tenu des analyse DRX, il s'agit très probablement d'une couche d' AgI . Le niobium se répartit dans l'ensemble de la pellicule d'altération, en présentant cependant une concentration légèrement plus importante dans la zone riche en iode. Bien qu'il existe une interférence spectrale en EDS entre le niobium et le phosphore, pouvant fausser les

interprétations concernant ces deux éléments, la très faible concentration en phosphore dans cette zone laisse à penser que cette surconcentration en niobium est significative. En plus d'AgI, cette couche intermédiaire contient donc une phase au niobium. Compte tenu des analyses DRX, il s'agit probablement d'AgNbO₃. Enfin, le phosphore présente une concentration réduite dans les deux couches. Il est possible que ce phosphore corresponde à du phosphore ayant diffusé dans la couche d'altération pour rejoindre la solution et ayant recondensé au séchage. Cependant, étant donnée la concentration significative en niobium dans ces couches, il est également possible qu'il s'agisse d'un artefact dû à l'interférence spectrale entre ces deux éléments.

ii. Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution des pertes de masse normalisées calculées sur la base du relâchement en solution de l'argent, du phosphore et du niobium sont reportées en Annexe 5. On y trouvera également l'évolution du pH au cours du test, ainsi que l'évolution de la concentration en chlore et en calcium. Encore une fois, l'iode n'a pas été détecté en solution, ce qui peut s'expliquer par la précipitation d'AgI au cours du test.

En ce qui concerne le niobium, on le détecte pour la première fois en solution (contrairement au cas des tests réalisés en eau pure). Cela s'explique par la précipitation préférentielle de l'argent sous forme AgCl. En effet, une fois tout le chlore présent en solution consommé, on observe une diminution rapide de la teneur en niobium, vraisemblablement due à la précipitation de AgNbO₃.

Enfin, malgré l'absence de cristallisation à base de calcium dans le solide altéré à la fin des tests, on observe une diminution de la teneur en calcium en solution au début du test. Celle-ci augmente cependant à nouveau au bout d'une dizaine de jours, jusqu'à atteindre une teneur presque identique à sa teneur initiale. On peut donc penser qu'il s'est formé transitoirement une phase de type phosphate de calcium lors de l'altération de ces verres. Dans ces conditions, le phosphore ne peut pas servir de traceur de l'altération, et il n'y a donc pas d'élément pouvant être utilisé comme tel.

Concernant l'évolution du pH, on notera que la présence de niobium a très peu d'effet sur le pH relevé en solution, celui-ci étant en effet de l'ordre de grandeur de celui mesuré pour le verre sans niobium dans les deux cas.

iii. Calcul de la vitesse d'altération

Comme précédemment, compte tenu de l'altération particulièrement importante de ces verres et de l'absence d'élément traceur, on ne calculera pas les vitesses d'altération sur la base

du relâchement des éléments en solution. Concernant le calcul sur la base de l'épaisseur de la pellicule d'altération, on utilisera le massif, donnant une idée précise de cette dernière, pour le verre AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅. Dans le cas du verre AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅, on calculera une vitesse à minima à partir du rayon moyen des grains (15 μm).

Les vitesses calculées de cette façon sont présentées dans le Tableau 3.19.

Verre	AgI-AgPO ₃ - 2Nb ₂ O ₅	AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ - 2Nb ₂ O ₅
V _{pellicule} (g.m ⁻² .j ⁻¹)	1,3	2,5

Tableau 3.19. Vitesses d'altération calculées sur la base de l'épaisseur altérée pour les verres AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅ et AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅ altérés en eau du CO_x.

On peut voir que les vitesses calculées sont du même ordre de grandeur pour les deux verres. Elles sont également du même ordre de grandeur que les vitesses d'altération initiales calculées en eau pure. Comparativement aux vitesses déterminées à fort progrès d'altération en eau pure (S/V = 80 cm⁻¹), on peut noter que le milieu d'altération n'a pas d'impact particulier sur le verre AgI-AgPO₃-2Nb₂O₅, pour lequel on avait déterminé une vitesse d'altération à minima identique. Dans le cas du verre AgI-Ag₅P₃O₁₀-2Nb₂O₅ en revanche, la vitesse d'altération calculée sur la base de l'épaisseur altérée était de l'ordre de 0,2 g.m⁻².j⁻¹. Le milieu d'altération a donc un effet négatif sur la résistance à l'altération de ce verre, et on n'observe pas d'effet combiné du milieu et du niobium qui pourrait créer une passivation particulière.

b) Cas du verre réticulé au bismuth

i. Analyse du solide post-altération

Le diffractogramme du verre AgI-AgPO₃-2Bi₂O₃, altéré en eau du CO_x, est présenté Figure 3.45.

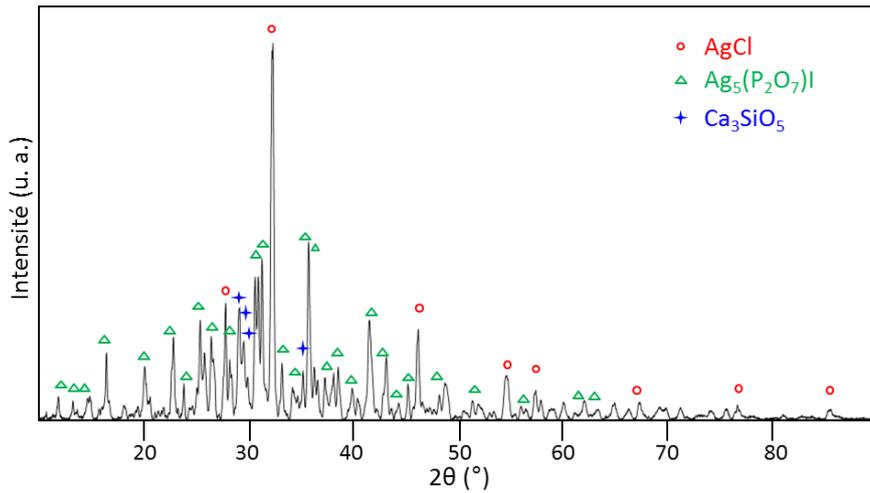


Figure 3.45. Diffractogramme du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$, altéré en eau du CO_x , à 50°C , pendant 60 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

On peut voir qu'après altération, le solide résiduel est très cristallisé. Trois phases ont pu être identifiées : AgCl (ICDD-card : 00-031-1238), $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$ (ICDD-card : 04-013-3975) et Ca_3SiO_5 (ICDD-card : 00-017-0445). Concernant le silicate de calcium, celui-ci provient probablement d'une cristallisation au moment du séchage de la poudre, après le test (le calcium et le silicium n'étant initialement présents que dans l'eau du CO_x). On remarquera que le seul élément du verre ne faisant pas partie de ces phases cristallisées est le bismuth.

La poudre et le massif altérés ont tous les deux pu être observé par microscopie électronique à balayage. Les images correspondantes sont présentées Figure 3.46.

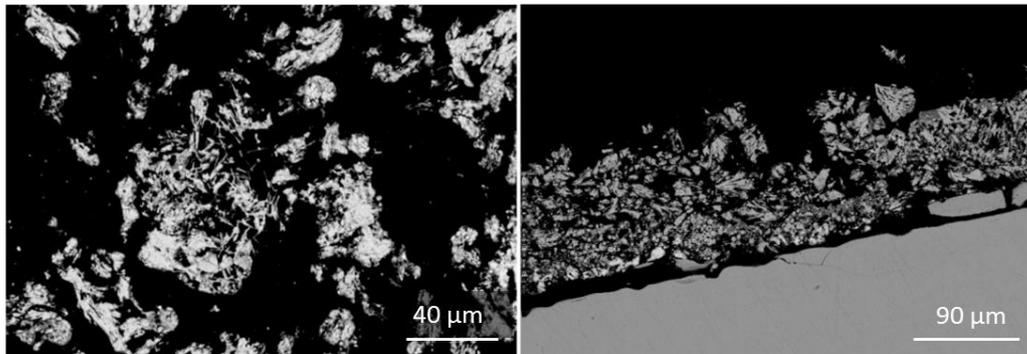


Figure 3.46. Micrographies MEB (BSE) du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$, altéré en eau du CO_x , à 50°C , pendant 60 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

On peut voir que le verre est très altéré, les grains présents ayant perdu leur intégrité pour se transformer en une masse de matière indistincte. Compte tenu de la pellicule d'altération de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ observée sur le massif, cette observation est tout à fait cohérente. En outre, cette pellicule est poreuse et non adhérente ce qui la rend non-protectrice vis-à-vis du verre. Elle a de plus fait l'objet d'une cartographie élémentaire afin d'en préciser la composition (Figure 3.47). On peut voir que cette pellicule contient tous les éléments du verre, y compris le bismuth.

Celui-ci semble même y être particulièrement présent sous la forme de petits grains concentrant cet élément (leur taille n'a pas permis une analyse quantitative plus poussée). Il est possible qu'il se forme une phase cristallisée n'ayant pas été identifiée en DRX, compte tenu d'une faible proportion volumique. Le verre pourrait donc ne présenter aucun élément traceur susceptible de caractériser l'altération sur l'ensemble du test. Concernant cette pellicule, on notera également la présence d'iode en plus forte quantité dans celle-ci que dans le verre sain, ce qui s'explique par les précipités de $\text{Ag}_5(\text{P}_2\text{O}_7)\text{I}$, ainsi que la présence de chlore, due à la formation d' AgCl .

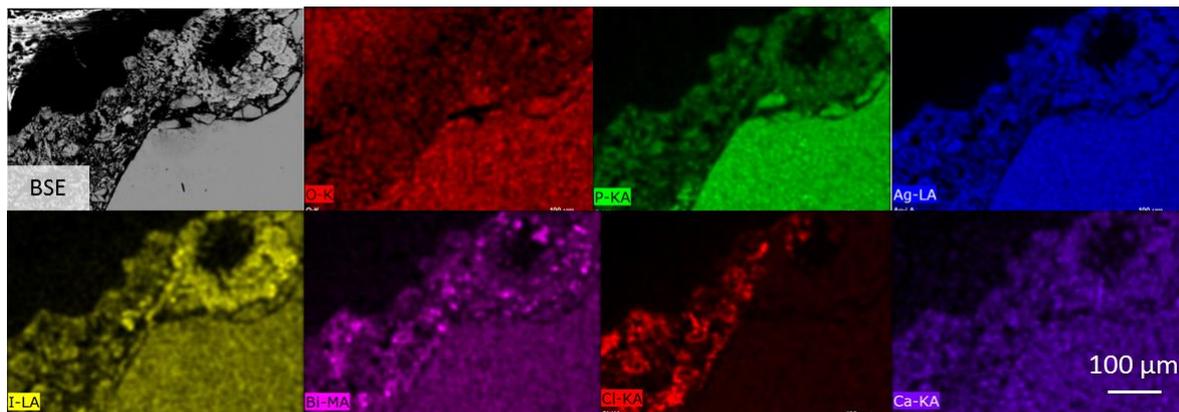


Figure 3.47. Cartographie élémentaire du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$, altéré en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 60 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Si l'on cherche à comparer ces résultats avec ceux obtenus en eau pure, bien que les grains aient aussi été altérés à cœur dans les conditions précédentes, on note cependant que la pellicule d'altération observée ici sur le massif est bien plus épaisse (de l'ordre de $100\text{ }\mu\text{m}$ ici contre environ $15\text{ }\mu\text{m}$ en eau pure). On pourra se rappeler que l'analyse de l'altération de ce verre en eau pure avait montré qu'une partie de la pellicule avait été perdue lors du polissage. Dans le cas présent, compte tenu du caractère peu adhérent de la pellicule observée sur le massif, ainsi que de son délitement important, on peut également supposer qu'une partie de la pellicule a disparu. Même s'il n'est donc pas possible de conclure formellement sur l'impact du milieu d'altération, il n'existe pas non plus de régime résiduel en eau du CO_x .

ii. Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution des pertes de masse normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en bismuth, est reportée en Annexe 5. On pourra également y trouver l'évolution de la concentration en chlore et en calcium en solution, ainsi que l'évolution du pH au cours du test.

Comme précédemment, le chlore présent en solution est consommé très rapidement, en moins de dix jours, et l'argent n'est pas détecté en solution avant cette échéance. Concernant le calcium, on observe une légère consommation de cet élément au début du test. Sa concentration

augmentant par la suite pour diminuer à nouveau progressivement après 10 jours de test. La concentration finale en calcium reste cependant relativement élevée (300 ppm, contre 431 ppm initialement), ce qui peut laisser penser que cet élément n'a pas un rôle aussi déterminant que le chlore dans l'altération de ces verres.

Concernant le bismuth, celui n'est détecté en solution que pour les premières échéances. Au-delà de trois jours, sa concentration en solution diminue jusqu'à n'être plus détectable après 10 jours de test. Ceci confirme le fait que le bismuth précipite, malgré l'absence de phases cristallisées formellement identifiées par DRX.

Enfin, on notera que le pH relevé au cours de ces tests est particulièrement acide. Celui-ci est en effet stable à une valeur d'environ 1,9, alors qu'il se stabilisait aux alentours de 2,3 pour les autres verres du système AgI-AgPO₃ altérés dans ces conditions.

iii. Calcul de la vitesse d'altération

Une fois encore, compte tenu des résultats, on a choisi de ne pas calculer de vitesse d'altération sur la base du relâchement des éléments en solution. La vitesse a donc été calculée uniquement sur la base de l'épaisseur altérée, déterminée par analyse de l'image MEB du massif. On obtient ainsi une vitesse de l'ordre de 10 g.m⁻².j⁻¹. Cette vitesse, particulièrement élevée, est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le même verre en eau pure (1,3 g.m⁻².j⁻¹, à minima, car calculée sur la base du rayon moyen des grains altérés à cœur). Ce verre ne présente donc pas de régime résiduel d'altération dans ces conditions.

3. Effet du milieu d'altération sur les verres phospho-molybdique

a) Analyse du solide post-altération

Le diffractogramme du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}, altéré en eau du CO_x, est présenté Figure 3.48.

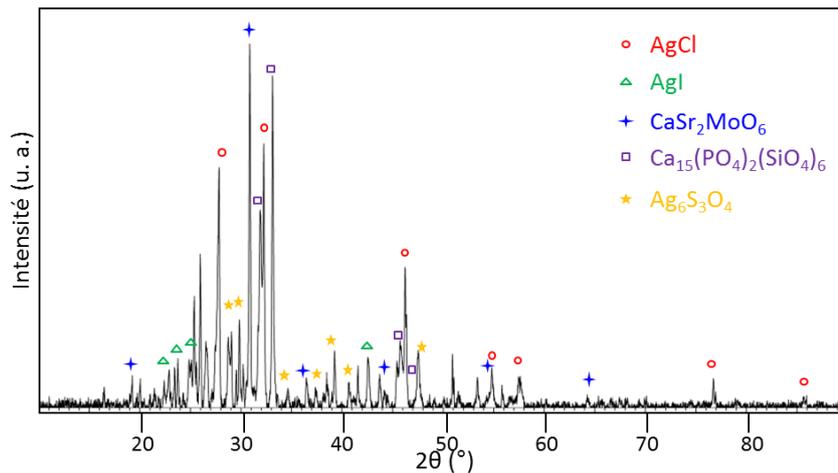


Figure 3.48. Diffractogramme du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, altéré en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Après altération, le solide résiduel récupéré est très cristallisé et présente un mélange de plusieurs phases cristallisées. Parmi celles-ci, on peut retrouver AgCl (ICDD-card : 00-031-1238) et AgI (ICDD-card : 01-085-0801), qui ont déjà pu être trouvés dans les pellicules d'altération des verres purement phosphatiques. Mais on peut également trouver un composé de type molybdate de calcium, contenant également du strontium (présent initialement dans l'eau du CO_x en faible quantité) et un composé de type phosphate de calcium. L'identification des phases indique également la présence d'un composé de type sulfate d'argent ($\text{Ag}_6\text{S}_3\text{O}_4$). Un tel composé impliquerait cependant une réaction de réduction, ce qui semble peu probable. L'identification de ce composé est de plus basée sur des pics d'intensité relativement faible. On atteint donc ici les limites de l'identification des phases par DRX. Ce composé mis à part, tous les éléments du verre initial sont présents dans au moins un composé cristallisé ce qui rend complexe la définition d'un traceur pour ce verre.

Concernant les verres contenant du niobium, les diffractogrammes obtenus après altération sont présentés Figure 3.49.

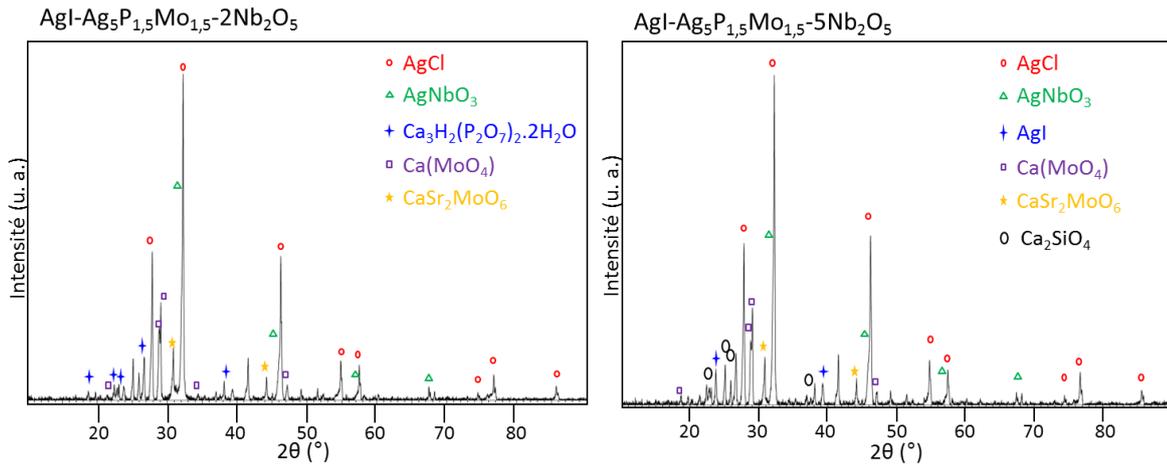


Figure 3.49. Diffractogrammes des verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ (gauche) et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (droite), altérés en eau du CO_x , à 50°C , pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

Ces deux diffractogrammes sont très similaires. Pourtant, on peut observer des phases identifiées légèrement différentes. Ceci peut s'expliquer par une faible quantité de ces phases secondaires, d'où un nombre de pics de diffraction utilisés pour leur indexation faible ce qui peut avoir comme conséquence une identification empreinte d'un degré de confiance moindre. De même, celles-ci peuvent être mal cristallisées, ce qui rend leur identification encore plus difficile. On retiendra que les deux diffractogrammes présentent quatre phases en commun : AgCl (ICDD-card : 00-031-1238), AgNbO_3 (ICDD-card : 00-052-0405), $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$ (ICDD-card : 04-008-0250) et $\text{CaSr}_2\text{MoO}_6$ (ICDD-card : 00-027-1441). Enfin, selon les identifications, on retrouve également un composé de type phosphate de calcium, de l'iodure d'argent, et un composé de type silicate de calcium. Ce dernier ne contenant pas d'élément du verre, il provient très probablement d'une cristallisation lors du séchage de la poudre.

De manière générale, pour ces trois verres, on peut voir que les deux éléments ayant un impact sur l'altération de ces verres dans l'eau du CO_x sont le chlore, qui capte l'argent, et le calcium qui capte le phosphore et le molybdène.

Ces verres ont ensuite été observés au MEB afin de déterminer la morphologie de la pellicule d'altération. Les images obtenues sont présentées Figure 3.50.

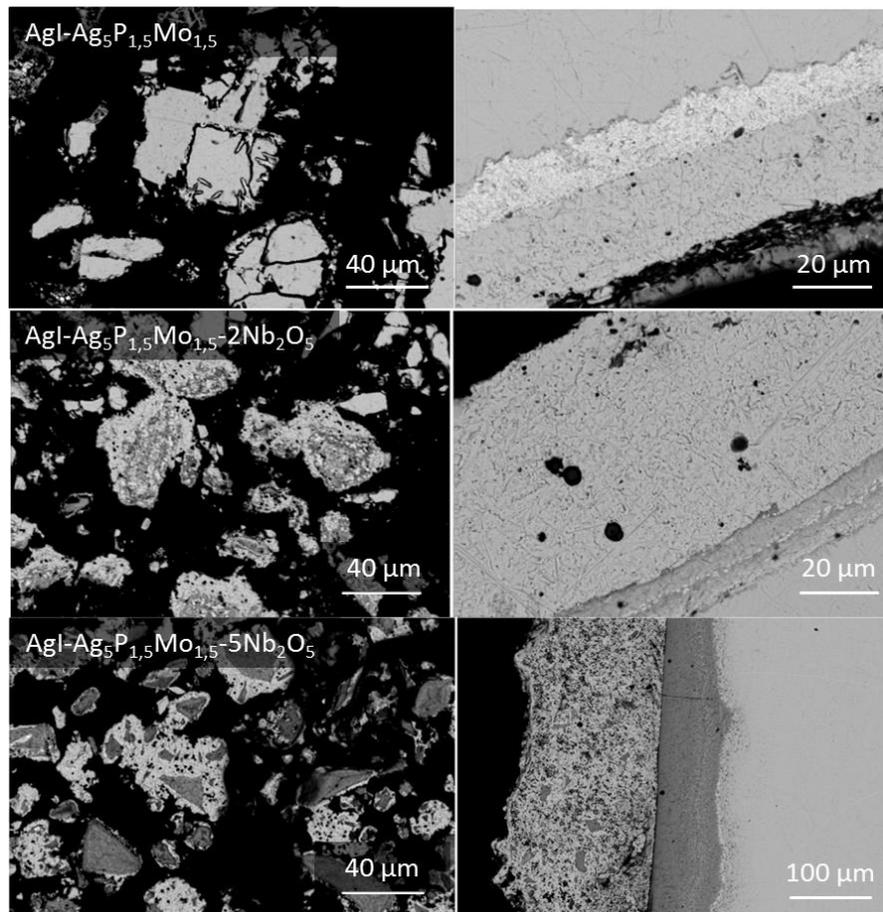


Figure 3.50. Micrographies MEB (BSE) des verres $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau du CO_x , à 50°C , pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

On peut voir sur ces images que les verres sont très altérés. Les pellicules d'altération observées sont en effet particulièrement épaisses. Le gain de durabilité chimique obtenu par la combinaison de molybdène et du niobium, constatée lors de l'altération en eau pure, a donc ici totalement disparu. Comme pour les verres purement phosphatiques, on peut voir que la pellicule d'altération se compose de plusieurs couches. Il semblerait également que l'épaisseur de cette pellicule croisse avec l'augmentation de la teneur en niobium. Des cartographies élémentaires ont donc été réalisées pour en déterminer la composition. On présente Figure 3.51 la cartographie élémentaire réalisée sur le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$. Les résultats étant identiques pour les deux autres verres, les cartographies élémentaires ne sont pas présentées ici (elles sont cependant disponibles en Annexe 5).

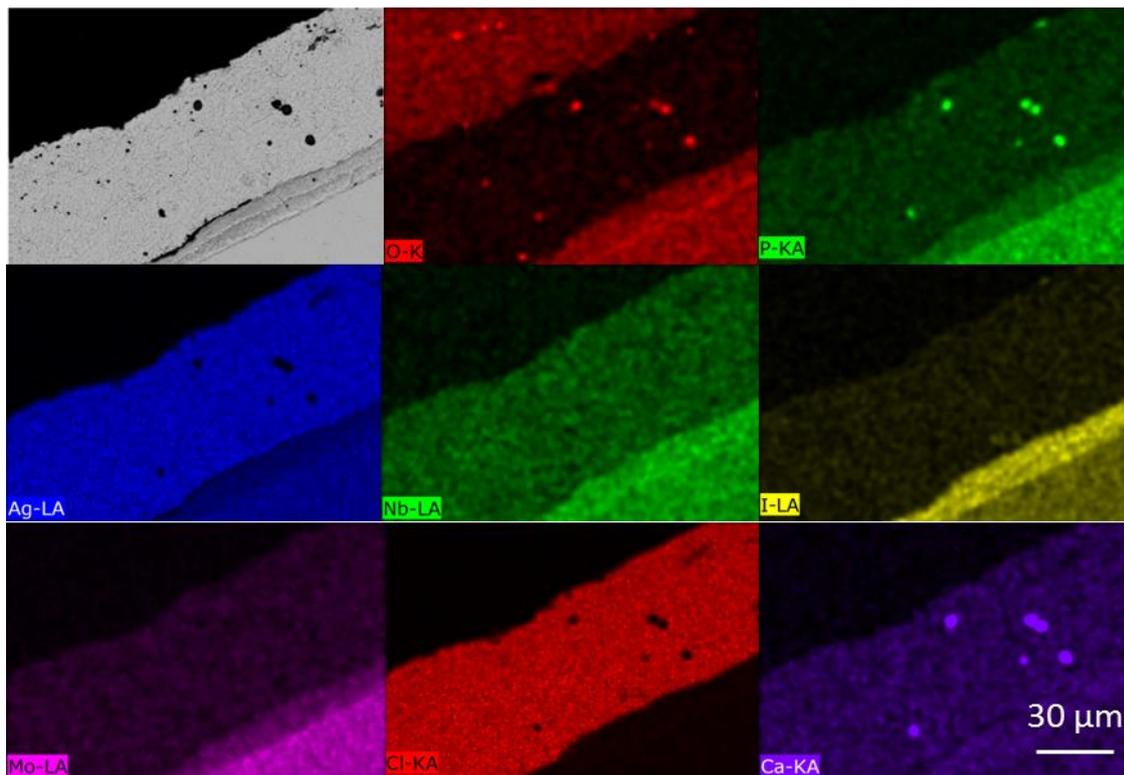


Figure 3.51. Cartographie élémentaire du verre $\text{AgI-Ag}_3\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, altéré en eau du CO_x , à $50\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

On peut constater sur cette cartographie que la pellicule d'altération se compose de deux couches principales : une couche externe riche en chlore et en argent, et pauvre en autres éléments, et une couche interne riche en iode et en niobium. Il s'agit donc d'une couche d'AgCl au-dessus d'une couche mixte d'AgI et d'AgNbO₃. De plus, on peut remarquer dans la couche d'AgCl la présence de particules pauvres en argent et en chlore, mais riches en phosphore et en calcium. Ces observations confirment donc la présence d'AgI et de composés de type phosphate de calcium dans la pellicule d'altération de ces verres. Le molybdène, lui, ne se concentre pas dans une couche en particulier.

b) Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution des pertes de masse normalisées, calculée sur la base du relâchement en argent, en phosphore, en molybdène et en niobium est disponible en Annexe 5. L'évolution de la concentration en chlore et en calcium en solution, ainsi que l'évolution du pH au cours du test sont également disponibles dans la même Annexe.

On notera que, bien que le niobium soit détecté en solution, sa concentration est très faible tout au long du test. Ceci est cohérent avec la précipitation d'AgNbO₃ observée en DRX. En ce qui concerne le chlore, comme précédemment, celui-ci est très rapidement consommé intégralement pour former AgCl. A la différence des verres purement phosphatiques en revanche, le calcium est également rapidement consommé dans sa quasi-totalité. Ceci confirme

bien la précipitation de phases de type molybdate de calcium, observées en diffraction des rayons X.

c) Calcul de la vitesse d'altération

La vitesse d'altération de ces verres a été calculée en se basant sur les épaisseurs altérées déterminées par analyse des images MEB des massifs. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 3.20.

Verre	$V_{\text{pellicule}} \text{ (g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}	4
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-2Nb₂O₅	6
AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅	20

Tableau 3.20. Vitesses d'altération des verres, calculées à partir des épaisseurs altérées, des phospho-molybdiques altérés en eau du CO_x.

Comme on l'avait remarqué en observant visuellement les pellicules altérées, on peut voir que la vitesse d'altération augmente avec la teneur en niobium dans ces verres. Contrairement au cas de l'altération en eau pure, où la combinaison du molybdène et du niobium créait un effet de synergie menant à un gain significatif de durabilité chimique, il semblerait qu'en eau du CO_x, les deux éléments soient antagonistes, entraînant l'altération la plus importante de celles observées au cours de ces travaux.

4. Discussion

Contrairement aux tests réalisés en eau pure, on observe un comportement similaire des verres phosphatiques et des verres phospho-molybdiques face à l'altération en eau du CO_x. En effet, bien que les différences de pH observées en eau pure soient toujours observées ici, les pH relevés dans le cas des verres phospho-molybdiques étant plus élevés, il existe un autre facteur qui vient contrebalancer l'influence du pH. L'eau du CO_x apporte en effet du chlore et du calcium qui viennent capter l'argent, le phosphore et le molybdène du verre et entraînent ainsi sa dissolution rapide en entretenant cette dernière tant qu'ils n'ont pas été épuisés du milieu lixiviant. Le milieu d'altération joue donc un rôle très important sur l'altération de ces verres.

Il est légitime de se demander qui du chlore ou du calcium est le plus contraignant vis-à-vis de cette altération, ou si les deux le sont autant. Compte tenu de la vitesse de consommation du chlore en solution, ainsi que de l'épaisseur de la partie de la couche d'altération constituée

d'AgCl, on peut raisonnablement penser que c'est le chlore qui pourrait s'avérer être le plus pénalisant ici, au moins dans le cas des verres purement phosphatiques. Le cas des verres phospho-molybdiques est moins tranché car le calcium est lui aussi très rapidement consommé dans ces conditions en raison de la précipitation de phases à base de phosphates ou de molybdates, tous deux briques élémentaires du réseau vitreux de ces verres. Qui plus est, ces phases présentent généralement des minima de solubilité pour des gammes de pH proches de la neutralité et le pH des lixiviats est alors susceptible d'accentuer le phénomène. Des tests d'altération du verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-5Nb}_2\text{O}_5$, dans des eaux du COx modifiées (l'une sans chlore, et l'autre sans calcium), sont d'ores et déjà prévus pour éclaircir ce point. Dans le cas où le chlore serait l'élément limitant, compte tenu de la prépondérance de l'argent dans ces compositions (que ce soit dans la fritte initiale, mais aussi par l'apport d'iode sous forme AgI), la conclusion à tirer serait qu'il est impossible d'obtenir des verres de phosphates d'argent résistants à l'altération en eau du COx, dans les conditions dans lesquelles sont réalisés ces tests et pour les formulations verrières décrites ici.

Il est en effet important de préciser que ces tests ont été réalisés en milieu aérobie. Dans le site de stockage considéré, l'environnement présentera un caractère plutôt réducteur (potentiel (Eh) évalué à environ -0,17 V à 25 °C [PRI]). Or, ces conditions sont susceptibles de jouer sur la stabilité de certaines phases présentes dans les pellicules d'altération. C'est en particulier le cas d'AgI qui a déjà été discuté [ATK90]. En outre, il faut également considérer ici le cas de AgCl. En effet, le potentiel du couple AgCl/Ag_s à 25 °C peut être calculé selon l'équation suivante :

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Pour la teneur en chlore considérée, le potentiel calculé est ainsi égal à 0,018 V. AgCl n'est donc pas stable en conditions réductrices. On peut alors espérer que dans ces conditions, AgCl ne se formant pas, le chlore ne vienne pas capter l'argent du verre. Un test d'altération en conditions réductrice est également prévu pour vérifier cette hypothèse.

Enfin, dans l'hypothèse où une différence de comportement serait confirmée en milieu réducteur, il faudrait également s'intéresser à l'effet potentiel des radiations ionisantes sur l'altération de ce verre. En effet, bien que l'activité de l'iode soit plutôt faible, l'effet des radiations ionisantes sur l'eau peut entraîner la formation d'eau oxygénée et d'espèces radicalaires, et donc une remontée du potentiel du milieu d'altération. Ce paramètre devra donc être pris en compte avant de pouvoir statuer définitivement.

5. Conclusion

Afin d'approfondir l'étude de l'altération des verres considérés, nous nous sommes intéressés à l'effet du milieu d'altération sur leur durabilité chimique. Nous avons ainsi pu

montrer que l'environnement d'altération jouait un rôle très important sur l'altération de ces verres. L'eau du COx contient en effet du chlore et du calcium qui viennent capter l'argent et le phosphore, qui sont les composants principaux des verres. On observe alors une altération plus rapide en eau du COx qu'en eau pure, et ce même pour les verres réticulés.

Concernant les verres phospho-molybdiques, qui présentaient une résistance à l'altération particulièrement importante en eau pure, on a pu voir qu'ils perdaient ici cette résistance. En plus de capter l'argent et le phosphore du verre, l'eau du COx capte également le molybdène, en formant des composés de type molybdate de calcium.

Dans ces conditions, aucun des verres synthétisés ne peut constituer une solution acceptable pour un conditionnement de l'iode en vue d'un stockage en couche géologique profonde. On sait cependant que les conditions du site de stockage envisagées sont plutôt réductrices, or les tests réalisés l'ont été en conditions oxydantes. Ce point nécessitera donc une étude plus spécifique afin de s'assurer de la validité de cette conclusion.

V. Conclusion

Afin de vérifier si les approches choisies pour améliorer la durabilité chimique des verres de phosphate d'argent étaient efficaces, on a étudié l'altération de ces verres dans différentes conditions.

On a tout d'abord étudié le régime initial d'altération en eau pure. Dans un premier temps, on a montré que les trois systèmes étudiés (AgPO_3 , $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$) présentaient des comportements différents face à l'altération à court terme. Le verre AgI-AgPO_3 est en effet plus résistant que le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ qui est lui-même plus résistant que le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$. Ceci a pu être expliqué par le degré de polymérisation de ces verres. En effet, un verre plus polymérisé, tel que le verre AgI-AgPO_3 , aura tendance à s'altérer plus lentement en régime initial. Ceci s'explique notamment par le mécanisme de l'altération de ces verres qui implique une hydratation des chaînes de phosphate suivie de leur hydrolyse. Plus le réseau vitreux sera polymérisé plus l'hydratation initiale sera entravée. On a ensuite pu montrer que l'ajout d'agent de réticulation avait peu d'impact sur l'altération à court terme des verres purement phosphatiques, malgré l'augmentation effective du degré de polymérisation observée par RMN (cf. Chapitre 2). Dans le cas des verres contenant du molybdène en revanche, l'ajout de niobium entraîne une diminution significative de la vitesse d'altération initiale. Cette absence d'influence sur la vitesse initiale d'altération n'a pas reçu d'explication satisfaisante à ce stade. Il est cependant à noter que ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors de l'analyse des propriétés thermiques de ces verres. En effet, malgré une augmentation du degré de polymérisation due à l'ajout d'agents de réticulation, la température de transition vitreuse des verres à l'iode restait fixe dans le cas des verres phosphatiques. Dans le cas des verres phospho-molybdiques, on observait en revanche une augmentation de cette T_g avec l'augmentation de la teneur en niobium.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'altération à long terme de ces verres, en eau pure. Comme dans le cas des tests réalisés à court terme, on a pu montrer que les agents de réticulation avaient peu ou pas d'effet sur l'altération des verres purement phosphatiques, qui ne présentent pas de régime résiduel au sens propre du terme et s'altèrent donc constamment à une vitesse très élevée. Les verres phospho-molybdiques présentent en revanche une meilleure résistance à l'altération. Les verres réticulés au niobium, en particulier, présentent un régime résiduel d'altération. Pour le verre $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{-5Nb}_2\text{O}_5$, qui présente la meilleure durabilité chimique, on obtient ainsi une vitesse de l'ordre de $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, ce qui se rapproche de la valeur de $6 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, obtenue pour le verre R7T7 dans les mêmes conditions, et qui constitue l'objectif visé. Cette différence de comportement a pu être expliquée par des effets de pH. Les verres purement phosphatiques imposent en effet des pH très bas en solution, qui entretiennent

l'altération. Les verres phospho-molybdiques imposent cependant des pH plus proches de la neutralité, ce qui permet de limiter l'hydrolyse du réseau vitreux.

Enfin, pour aller plus loin dans l'étude du comportement à long terme de ces verres, nous nous sommes intéressés à l'impact du milieu d'altération sur la durabilité chimique à long terme de ces verres. Nous avons pour cela réalisé des tests en eau du CO_x, pour être plus représentatif des conditions du site de stockage. Nous avons ainsi montré que la présence de chlore et de calcium dans le milieu d'altération était particulièrement néfaste pour la durabilité chimique de ces verres. Ces deux éléments viennent en effet capter l'argent et le phosphore du verre, pour former AgCl et des composés de type phosphate de calcium. De plus, les verres phospho-molybdiques, qui étaient particulièrement durables en eau pure, perdent ici leur résistance à l'altération. En plus d'AgCl et de phosphates de calcium, on forme également des composés de type molybdate de calcium. Dans ces conditions, ces verres ne sont donc pas acceptables pour envisager un conditionnement de l'iode.

On notera cependant que ces tests ont tous été réalisés en conditions aérobies, alors que dans le cas d'un stockage en couche géologique profonde, les conditions seraient plutôt réductrices. Ce point nécessitera une étude plus spécifique.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de développer une formulation de verre pour le conditionnement spécifique de l'iode en vue d'un stockage en couche géologique profonde. L'étude s'est centrée sur les verres du système $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, qui sont synthétisables à basse température, limitant ainsi la volatilisation de l'iode, et permettent d'incorporer de grandes quantités d'AgI. Ces verres sont cependant peu durables en l'état et ce travail a par conséquent visé à faire évoluer leur formulation pour passer outre ce verrou.

Afin d'améliorer les propriétés de durabilité chimique de ces verres, des oxydes ont été ajoutés à leur composition : deux agents de réticulation (Nb_2O_5 et Bi_2O_3) et un formateur de réseau (MoO_3). Il a ainsi été possible d'introduire jusqu'à 12 %_{mass.} d'iode dans ces verres sans volatilisation notable de l'iode à 650 °C. Dans un premier temps, les limites d'incorporation en présence d'iode des deux agents de réticulation évoqués ont été déterminées par le biais d'études microstructurales. Il a ainsi été montré que le niobium était incorporable jusqu'à 1,6 %_{mol.} dans le système AgPO_3 , 2,4 %_{mol.} dans le système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et jusqu'à au moins 4,0 %_{mol.} dans le système $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$. En ce qui concerne le bismuth, les limites déterminées sont de 2,4 %_{mol.} dans le système AgPO_3 et inférieures à 1,6 %_{mol.} dans les systèmes $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$. Ces différences de limites d'incorporation ont pu être expliquées par la théorie des unités de valence. Celle-ci explique en effet que le niobium forme plus facilement des liaisons dans des réseaux vitreux de rapport O/P élevé (tel que $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, pour lequel O/P = 1,66), alors que le bismuth forme plus de liaisons dans des réseaux de rapport O/P plus bas (tel que AgPO_3 , pour lequel O/P = 1). Les études microstructurales ont également montré que les limites d'incorporation du bismuth et du niobium dans ces verres de phosphates sont plus élevées que celles d' Al_2O_3 dans les verres du même système [LEM13], oxyde qui avait été précédemment étudié pour remplir le même office et dont la limite d'incorporation se situe à 0,5 %_{mol.}. Cette différence d'incorporation d'un agent de réticulation a été reliée à leur polarisabilité. Cependant, la polarisabilité n'est pas le seul paramètre à considérer et nos travaux montrent que le rapport O/P du verre doit également être adapté en fonction de l'agent de réticulation choisi.

L'étude de la structure et des propriétés thermiques a permis d'évaluer l'impact de ces agents de réticulation sur les verres considérés. L'augmentation du degré de polymérisation des verres avec l'ajout de niobium ou de bismuth a ainsi été confirmée. La présence d'iode entraîne de plus une augmentation des longueurs moyennes des liaisons P-O et des angles O-P-O, caractéristiques d'une expansion du réseau vitreux, sans modifier le degré de réticulation des verres. Il a également été montré que l'iode dans ces verres présente un environnement tétraédrique légèrement déformé incluant 4 atomes d'argent, comme c'est le cas pour la première sphère de coordination de l'iodure d'argent cristallin. En ce qui concerne les propriétés thermiques, l'augmentation du degré de polymérisation se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse pour les verres ne contenant pas d'iode. En présence d'iode, en revanche, la température de transition vitreuse est la même pour tous les verres purement phosphatiques (sans molybdène), quelle que soit la teneur en agent de réticulation, et ceci en

dépit de l'accroissement du degré de polymérisation avec la concentration en agent de réticulation. Dans le cas des verres phospho-molybdiques, la température de transition vitreuse continue à augmenter avec la teneur en niobium même en présence d'iode. Enfin, ces analyses thermiques ont également montré que l'introduction d'iode améliorerait la stabilité thermique des verres obtenus.

Une étude poussée de l'altération de ces matériaux a ensuite été réalisée, afin d'évaluer l'impact des modifications de composition apportées, et par voie de conséquence des modifications structurales, sur leur durabilité chimique. Cette étude a été limitée au cas des verres contenant AgI. Une première partie s'est concentrée sur l'altération en conditions non saturées (eau pure, 50 °C). Il a ainsi été montré que, à court terme, les trois systèmes étudiés (AgPO_3 , $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$) s'altèrent selon des mécanismes différents, liés au degré de polymérisation de ces verres. L'altération passe en effet par une hydratation des chaînes de phosphate, puis par leur hydrolyse. Dans le cas d'un réseau plus polymérisé (tel que dans le verre AgI- AgPO_3), l'hydratation initiale sera entravée, entraînant une prédominance du phénomène d'hydrolyse. La suite de l'étude a montré que l'ajout d'agent de réticulation avait peu d'influence sur l'altération à court terme des verres purement phosphatiques, et ce en dépit de l'augmentation du degré de polymérisation mise en évidence par les études structurales. Dans le cas des verres phospho-molybdique en revanche, l'ajout de niobium entraîne une diminution significative de la vitesse d'altération initiale qui passe de $27,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ pour un verre sans niobium à $7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ pour un verre contenant 4,0 %_{mol.} de Nb_2O_5 . Bien qu'aucune explication satisfaisante n'ait pu être trouvée concernant l'absence d'influence des agents de réticulation sur l'altération des verres purement phosphatiques (alors que les résultats présentés dans la littérature montrent un effet très net de ces agents sur l'altération de verres phosphatiques sans iode), les résultats obtenus sont cohérents avec les observations réalisées lors de l'étude des propriétés thermiques et l'absence d'évolution de la température de transition vitreuse pour les systèmes purement phosphatiques en présence d'iode.

L'altération de nos verres en conditions saturées a ensuite été étudiée à 50 °C, en eau pure dans un premier temps. Là encore, il a été montré que les agents de réticulation avaient peu ou pas d'influence sur l'altération à long terme des verres purement phosphatiques. Ceux-ci ne présentent en effet pas de régime résiduel d'altération, et s'altèrent donc constamment à une vitesse très élevée. Les verres phospho-molybdiques ont cependant démontré un comportement différent. En effet, bien que le verre sans niobium s'altère aussi rapidement qu'un verre purement phosphatique, l'ajout de niobium entraîne l'apparition d'un régime résiduel d'altération. Le verre AgI- $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Nb}_2\text{O}_5$, qui est le plus durable parmi ceux étudiés, présente ainsi une vitesse d'altération de l'ordre de $3,9\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$, ce qui est un gain significatif par rapport à la vitesse de $0,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ obtenue pour le verre AgI- $\text{Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$ sans niobium. Bien qu'insuffisant compte tenu de l'objectif visé (à savoir la valeur de $6\cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$,

obtenue pour le verre R7T7 dans les mêmes conditions), ce gain d'un facteur 100, couplé à l'obtention d'un régime résiduel d'altération, est très encourageant, et ouvre la voie à une étude plus approfondie de ces verres. La meilleure durabilité de ces derniers a de plus été attribuée à des effets de pH. Les pH très bas imposés par les verres purement phosphatiques entretiennent en effet l'altération de ces verres. La polymérisation du réseau par les agents de réticulation n'est alors pas suffisante pour limiter leur altération. Dans le cas des verres phospho-molybdiques en revanche, les pH relevés en solution sont plus proches de la neutralité. Dans ces conditions, l'augmentation du degré de polymérisation induite par l'ajout de niobium a alors un effet significatif sur la résistance à l'altération de ces verres.

Afin de se rapprocher des conditions réelles d'altération en site de stockage, l'altération à long terme de ces verres a également été étudiée à 50 °C en eau du CO_x. La présence de chlore et de calcium dans cette eau s'est montrée particulièrement délétère pour la durabilité chimique de ces verres. Ces deux éléments entraînent en effet d'une part la précipitation massive d'AgCl et d'autre part de composés de type phosphate de calcium, entretenant ainsi l'altération des verres. De plus, alors que les verres phospho-molybdiques résistent particulièrement bien à l'altération en eau pure, cette résistance est totalement perdue en eau du CO_x, avec la formation des composés de type molybdate de calcium, en plus des deux cités précédemment.

En l'état, ces verres ne peuvent donc pas constituer une matrice de conditionnement acceptable pour l'iode. L'étude présentée ici a cependant été réalisée en conditions aérobies et à potentiel libre. Or, dans l'hypothèse d'un stockage en couche géologique profonde, les conditions attendues seraient plutôt réductrices, conditions qui sont thermodynamiquement défavorables au développement d'une pellicule d'altération à base d'AgCl. Une étude du comportement de ces verres en eau du CO_x et sous conditions réductrices devra donc être réalisée avant de porter un jugement de valeur quant au potentiel de ces matrices.

Plus fondamentalement, il serait également intéressant de caractériser l'altération des verres phospho-molybdiques en eau pure en imposant un pH acide, afin de vérifier si leur comportement se rapproche alors de celui des verres purement phosphatiques dont le pH des lixiviats se situait dans cette gamme. De même, il pourrait être intéressant de chercher à optimiser la composition de ces verres, à la fois en ce qui concerne le ratio P:Mo (qui a été fixé arbitrairement à 1:1) et en termes de teneurs en agents de réticulation (la limite d'incorporation du niobium dans ces verres n'ayant pas été atteinte).

Il serait aussi nécessaire d'étudier plus en détail l'altération des verres phospho-molybdiques en eau du CO_x à potentiel libre, afin de déterminer quel élément du chlore ou du calcium est le plus néfaste vis-à-vis de l'altération de ces verres. Dans le cas où celui-ci serait le chlore, compte tenu de la forte présence d'argent dans la composition, l'évolution du potentiel au cours de l'altération serait alors un paramètre déterminant pour la durabilité chimique à long

terme compte tenu du peu de flexibilité de la formulation vis-à-vis de l'argent. Dans le cas où ce serait le calcium, en revanche, on pourrait imaginer faire évoluer la composition en remplaçant le molybdène par un autre formateur de réseau moins susceptible de précipiter sous la forme d'un composé à faible produit de solubilité contenant du calcium.

Enfin, ce travail a également été l'occasion de soulever quelques questions fondamentales sur la formulation des verres de phosphates, notamment la difficulté d'introduire de l'iode dans une matrice ne contenant pas le même cation que celui présent au sein du précurseur iodé (telle que l'insertion d'AgI dans une matrice sans argent), qui mériteraient d'être approfondies.

BIBLIOGRAPHIE

- [**ABB07**] : L. Abbas et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 90, pp453-458.
- [**ADV08**] : T. Advocat, J-L. Dussossoy et V. Petitjean, *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2008, bn3664.
- [**AIM12b**] : L. Aimoz et al., *Environmental Science and Technology*, 2012, 46, pp3874-3881.
- [**AND05**] : A.N.D.R.A., Dossier Argile 2005, Chap. 6, 2005, p211.
- [**AND12**] : A.N.D.R.A., Inventaire national 2012 des matières et déchets radioactifs, 2012.
- [**AND18**] : A.N.D.R.A., Inventaire national des matières et déchets radioactifs, 2018.
- [**ASN16**] : Site internet de l'Autorité de Sûreté Nucléaire, <https://www.asn.fr/Informer/Dossiers-pedagogiques/La-gestion-des-dechets-radioactifs/Classification-des-dechets-radioactifs>, mis à jour le 07/06/2016.
- [**ATK90**] : M. Atkins et al., *Waste Management*, 1990, 10, pp303-308.
- [**AUD95**] : F. Audubert, Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995.
- [**AUD06**] : F. Audubert, Atelier GDR NOMADE : conditionnement spécifique, Présentation orale réalisée les 24 et 25 janvier 2006, Avignon (France).
- [**BAB80**] : H. Babad et D. M. Strachan, Brevet US4229317A, 1980.
- [**BAR85**] : A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, IUPAC, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [**BIN09**] : P. A. Bingham et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2009, 355, pp1526-1538.
- [**BOE00**] : V. Boev et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2000, 266-269, pp867-871.
- [**BOE08**] : R. Boën, Le conditionnement des déchets nucléaires, Monographie CEA, 2008, p28.
- [**BRO86**] : E. Browne, R. Firestone et B. Shirley, Table of radioactive isotopes, Ed John Wiley & Sons-Interscience Publication, New York, 1986.
- [**BRO90**] : R. K. Brow et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 1990, 120, p172.
- [**BRO93**] : R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick et G. L. Turner, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76 (4), pp919-928.
- [**BUH96**] : J. C. Buhl, *Thermochimica Acta*, 1986, 286, pp251-252.
- [**BUN84**] : B. C. Bunker, G. W. Arnold et J. A. Wilder, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1984, 64, pp291-316.
- [**CAM03**] : L. Campayo, Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés, Thèse de l'Université de Limoges, 2003.
- [**CAM15**] : L. Campayo et al., *MRS Proceedings, Scientific Basis for Nuclear Waste*, 2015, 1744.
- [**CEA06**] : CEA, Dossier presse : "Séparation et transmutation, comportement à long terme des déchets vitrifiés : 15 ans d'avancées Scientifiques", 2006.
- [**CHA07**] : T. Chave et al., *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 362 (2-3), pp466-473.
- [**CLA76a**] : W. E. Clark et C. T. Thompson, Brevet US4017417A, 1977.
- [**CLA76b**] : W. E. Clark, *Transactions of the American Nuclear Society*, 1976, 23.
- [**CLE10**] : Clés du CEA, Été 2010, 59, pp17-23.

- [CLE13] : Clés du CEA, Printemps 2013, 61, pp18-22.
- [COD16] : Code de l'Environnement, Article L542-1-1 relatif à la gestion durable des matières et déchets radioactifs, modifié le 10 février 2016.
- [COT58] : T. L. Cotrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2ed, Butterworth, London, 1958.
- [COU14] : A. Coulon, *Incorporation d'iode dans des phosphates d'alcalino-terreux de structure apatitique*, Thèse de l'Université de Limoges, 2014.
- [COU17] : A. Coulon et al., *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 484, pp324-331.
- [DAL88] : G. Dalba et al., *Solid State Ionics*, 1988, 28-30, pp-713-716.
- [DAL03] : G. Dalba et al., *Physics and Chemistry of Glasses*, 2003, 44, pp75-78.
- [DAV03] : S. Daviero et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, 64, pp253-260.
- [DAY98] : D. E. Day et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 1998, 241, pp1-12.
- [DRI01] : N. Dridi, A. Boukhari et J-M. Réau, *Materials Letters*, 2001, 50, pp302-307.
- [EBB08] : D. D. Ebbind et S. D. Gammon, *General Chemistry, Eight Edition*, media enhanced edition, Houghton Mifflin Company, 2008.
- [ELH03] : A. El Hadrami et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2003, 331, pp228-239.
- [FAY99] : F. Fayon et al., *Journal of Magnetic Resonance*, 1999, 137, p116.
- [FLA04] : A. Flambard et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2004, 345-346, pp75-79.
- [FLA08] : A. Flambard et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2008, 354, pp3540-3547.
- [FLE13] : B. Fleury, *Etude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres*, Thèse de l'Université de Montpellier II, 2013.
- [FUJ99] : H. Fujihara et al., *Material Research Society Symposium - Proceedings*, 1999, 556, p375.
- [GAM13] : H. Gamsjäger, *Pure and Applied Chemistry*, 2013, 85 (11), pp2059-2076.
- [GAR11] : T. J. Garino et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (8), pp2412-2419.
- [GOL75] : J. Goldstein, *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press: New York & London. 1975.
- [GRI97] : N. W. Grimes et R. W. Grimes, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, 10, pp3029-3034.
- [GRO92] : F. Grosclaude et al., *Journal de Physique IV*, 1992, 2, pp215-218.
- [GUY02] : C. Guy et al., *Comptes Rendus de Physique*, 2002, 3, pp827-837.
- [HAE07] : D. R. Haefner et T. J. Tranter, *Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas : A Literature Survey*, Idaho National Laboratory, 2007.
- [HSU12] : S. M. Hsu et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2012, 358, pp14-19.
- [IAE03] : International Atomic Energy Agency (IAEA), *Radioactive waste management glossary*, 4th edition, Vienna, 2003.
- [IM10] : S. H. Im et al., *Thin Film Solids*, 2010, 518, pp46-49.
- [IRS13] : IRSN, *Fiche pédagogique : la séparation/transmutation des déchets à vie longue*, 2013.

- [JCH01] : Logiciel JCHESS, V2.0, basé sur le code CHESS 3.0, <http://chess.geosciences.mines-paristech.fr>.
- [JEG00] : C. Jégou, S. Gin et F. Larché, *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 280, pp216-229.
- [JIR07] : J. Jirak et al., *Journal of Material Sciences*, 2007, 42, pp8592-8598.
- [JO16] : Journal Officiel, arrêté du 11 janvier 2016 fixant les valeurs limites de rejet dans l'environnement des effluents liquides et gazeux des installations nucléaires exploitées par AREVA NC sur le site de La Hague.
- [JOL09] : P. Jollivet et G. Parisot, Note Technique CEA, 2009, DTCD/SECM/2009/08.
- [KIS56] : H. E. Kissinger, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57 (4), pp217-221.
- [KLA93] : P. Klaska, X. H. Zhang et J. Lucas, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1993, 161, pp297-300.
- [KOU08] : L. Koudelka et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2008, 354, pp129-133.
- [KOU11] : L. Koudelka et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2011, 357, p264.
- [KOU16] : L. Koudelka et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2016, 437, pp64-71.
- [LEE17] : C. W. Lee et al., *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 492, pp239-243.
- [LEM] : T. Lemesle, *private communication*.
- [LEM13] : T. Lemesle, Etude de matrices aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif, Thèse de l'Université de Lille I, 2013.
- [LEM14] : T. Lemesle et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264, pp117-126.
- [LEM15] : T. Lemesle et al., *Physics and Chemistry of Glass – European Journal of Glass Sciences*, 2015, 52 (2), pp71-75.
- [LES00] : A. Le Sauze et R. Marchand, *Journal of Non Crystalline Solids*, 2000, 263-264, pp285-292.
- [LI91] : M. H. Li, Z. X. Hua et J. Lucas, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1991, 135, pp49-54.
- [LID04] : D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th Edition, CRC Press, Boca Ration (Florida, USA), 2004-2005.
- [LIU96a] : Q. X. Liu, X. M. Chen et X. Li, *Journal of Wuhan University of Technology*, 1996, 18 (1), pp26-29.
- [LIU96b] : H. S. Liu, P. Y. Shih et T. S. Chin, *Physics and Chemistry of Glasses*, 1996, 37 (6), pp227-235.
- [LOE80] : Loehman, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1980, 42, p433.
- [LOI91] : Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs.
- [LOI06a] : Loi n°2006-686 parue au Journal Officiel du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire.
- [LOI06b] : Loi n°2006-739 parue au Journal Officiel du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets nucléaires.
- [LU02] : Z. P. Lu et C. T. Liu, *Acta Materialia*, 2002, 50, pp3501-3512.

- [LU16] : Y. Lu et al., *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8, pp29179-29185.
- [LUC90] : J. Lucas et X. H. Zhang, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1990, 125, pp1-16.
- [MAC95] : N. Machida et al., *Solid State Ionics*, 1995, 79, pp273-278.
- [MAC98] : N. Machida et h. Eckert, *Solid State Ionics*, 1998, 107, pp255-268.
- [MAG03] : J. Magill et al., *Applied Physics B*, 2003, 77 (4), pp387-390.
- [MAR83] : R. Marchand, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1983, 56, p173.
- [MAR88] : R. Marchand et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 1988, 103, pp35-44.
- [MAS02] : D. Massiot et al., *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2002, 40, pp70-76.
- [MEP02] : O. Méplan et A. Nuttin, *Images de la Physique*, 2006, pp9-17.
- [MIN77] : T. Minami, Y. Takuma et M. Tanaka, *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, 124 (11), pp1659-1662.
- [MON98] : L. Montagne, G. Palavit et R. Delaval, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1998, 223, pp43-47.
- [MON07] : B. Monchev et al., *Journal of Materials Science*, 2007, 42, pp9836-9840.
- [MUS98] : P. Mustarelli et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 1998, 232-234, pp532-538.
- [NEN14] : T. M. Nenoff et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 200, pp297-303.
- [NEO80] : Neov et al., *Journal of Materials Sciences*, 1980, 15, pp1153-1166.
- [OLS97] : K. K. Olsen et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 1997, 222, p199.
- [PHA01] : J. Phalippou, *Les Techniques de l'Ingénieur*, 2001, AF3600V1.
- [PRI] : *Private Communication*.
- [RAJ86] : M. Rajaram et D. E. Day, *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 69, p400.
- [RAP99] : J-P. Rapin et al., *Acta Crystallographica*, 1999, C55, pp1957-1959.
- [RAV05] : B. Ravel et M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, 12, pp537-541.
- [REI86] : M. D. Reidmeyer, M. Rajaram et D. E. Day, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1986, 85, p186.
- [REI95] : M. R. Reidmeyer and D. E. Day, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1995, 181, pp201-214.
- [REI01] : S. T. Reis, M. Karabulut et D. E. Day, *Journal of Non Crystalline Solids*, 2001, 292, pp150-157.
- [RIB04] : I. Ribet, Dossier Opérationnel verre, modèle opérationnels et calculs d'intégration, Rapport Technique CEA : DTCD/2004/4.
- [ROS94] : S. Rossignol et al., *Materials Letters*, 1994, 20, pp369-374.
- [ROS08] : C. Rostaing et al., Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, Monographie CEA, 2008, p102.
- [SAK08] : T. Sakuragi et al., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Sheffield (England), 2008, 1107, pp297-286.
- [SAN07] : A. Sanson, *New Journal of Physics*, 2007, 9, p88.
- [SAV11] : D. F. Dava et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, pp12398-12401.

- [SCH84] : R. D. Scheele, L. L. Burger et K. D. Wiemers, *ACS Symposium Series*, 1984, 246, pp373-387.
- [SCH12] : J. Schindelin et al., *Nature Methods*, 2012, 9 (7), pp676-682.
- [SHY07] : J. J. Shyu et C. H. Hye, *Journal of Materials Sciences*, 2007, 42, pp4772-4777.
- [SID00] : D. L. Sidebottom, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2000, 61, pp14508-14516.
- [SIG14] : A. Sigen et al., *Chemical Communications*, 2014, 50, pp8495-8498.
- [STR79] : D. M. Strachan et H. Babad, *Journal of the American Ceramics Society Bulletin*, 1979, 58, p327.
- [SUB09] : J. Subcik et al., *Journal of Non Crystalline Solids*, 2009, 355, pp970-975.
- [SUB15] : K. S. Subrahmanyam et al., *Chemistry of Materials*, 2015, 27, pp2619-2626.
- [TOY02] : M. Toyohara et al., *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2002, 39, pp950-956.
- [TRI07] : G. Tricot et al., *Inorganic Polymers*, 2007, 13, p663.
- [UM04] : W. Um, R. J. Serne et K. M. Krupka, *Water Research*, 2004, 38, pp2009-2016.
- [VAN50] : J. R. Van Wazer et D. A. Campanella, *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72, p639.
- [VAN58] : J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compound*, vol1, Interscience, New York, 1958.
- [VAS15] : A. A. Vasilave et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 230, pp56-60.
- [VAU08] : A. Vaudano, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, Monographie CEA, 2008, p33.
- [VAU11] : A. Vaudanno et al., *Brevet WO2011009816 A1*, 2011.
- [VID09] : J-J. Videau et 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 », Octobre 2010, ICMC Bordeaux (Bordeaux, France).
- [WAG82] : D. Wagman et al., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1982, 11 (2).
- [WEN98] : R. M. Wenslow et K. T. Mueller, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102, pp9033-9038.
- [YAN17] : J. H. Yang, H.S. Park et Y.Z. Cho, *Annals of Nuclear Energy*, 2017, 110, pp208-214.
- [ZHA88] : X. H. Zhang, G. Fonteneau et J. Lucas, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1988, 104, pp38-44.
- [ZHO14] : J. Zhou et al., *Annals of Nuclear Energy*, 2014, 72, pp237-241.
- [ZHU14] : X. Zhu, C. Mai et M. Li, *Journal of Non Crystalline Solids*, 2014, 388, pp55-61.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Insertion d'iode dans des matrices de phosphate de plomb – Résultats préliminaires

Comme cela a été discuté dans le Chapitre 1, il est possible d'améliorer la durabilité chimique d'un verre en remplaçant un cation monovalent par un cation divalent. On bénéficie ainsi d'un effet de réticulation ionique qui renforce le réseau vitreux. Compte tenu des travaux disponibles dans la littérature, il a été décidé de remplacer le cation monovalent Ag^+ présent initialement dans la fritte sans iode par le cation divalent Pb^{2+} . On présente ici des résultats préliminaires concernant l'introduction d'iode dans des matrices de phosphate de plomb de type $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, ainsi que dans des matrices mixtes $\text{AgPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$.

1. Insertion d'iode dans des matrices $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

L'étude des verres au plomb a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les verres à l'argent (voir Chapitre 2), avec notamment une synthèse en deux étapes. Cependant, compte tenu de l'effet de réticulation ionique induit par la présence du plomb, la viscosité (évaluée de manière qualitative lors de la synthèse des verres) des frites de phosphate de plomb est plus élevée que celle des frites de phosphate d'argent. L'ajout d'iode à ces frites a donc dû être réalisé à une température légèrement plus élevée, de $670\text{ }^\circ\text{C}$. Comme pour les verres à l'argent, le mélange a ensuite été coulé et claqué entre deux plaques en laiton.

On notera également que les verres présentés par la suite n'ont pas fait l'objet d'une observation par microscopie électronique. La caractérisation de leur homogénéité se fera donc uniquement sur la base de la diffraction des rayons X.

a) Insertion d'iode à forte teneur dans une matrice $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

Afin d'évaluer la possibilité d'introduire de l'iode sous forme AgI dans une matrice de phosphate de plomb, une première synthèse a été réalisée avec une forte teneur en iode de 17,5 %mass.. Le diffractogramme du verre correspondant est présenté Figure A.1. Celui-ci montre que le verre obtenu est partiellement cristallisé. L'identification des pics indique la présence d'un mélange de AgI (forme γ , ICDD-card 00-009-0399) et de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ cristallisé (ICDD-card 00-043-0335).

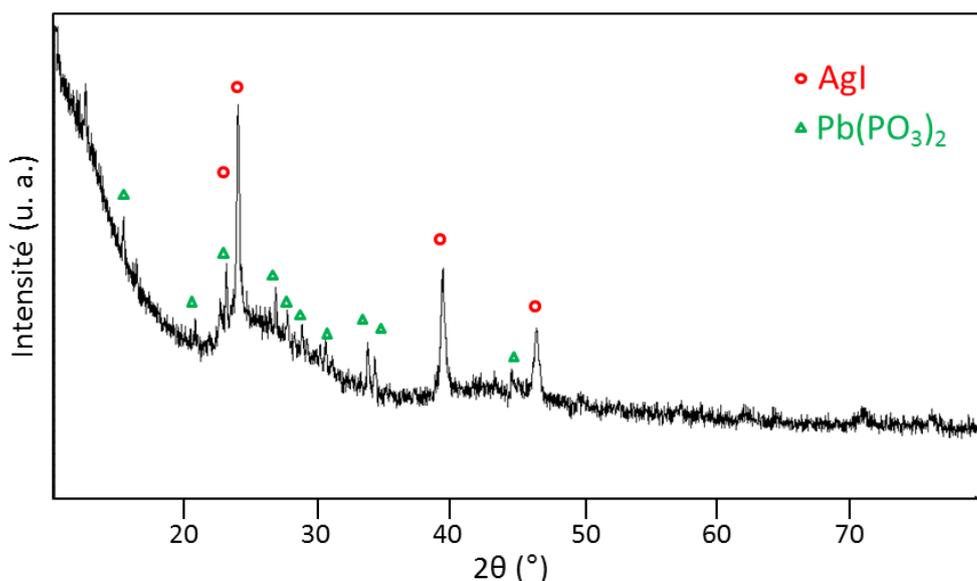


Figure A.1. Diffractogramme du verre de composition 17,5AgI-Pb(PO₃)₂.

Les résultats des analyses RMN du phosphore, réalisées en complément, sont présentés Figure A.2. On peut noter que spectre du verre à l'iode présente un ensemble de pics, centrés autour de -30 ppm. Cet ensemble de pics confirme la présence d'un composé cristallisé à base de phosphore, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

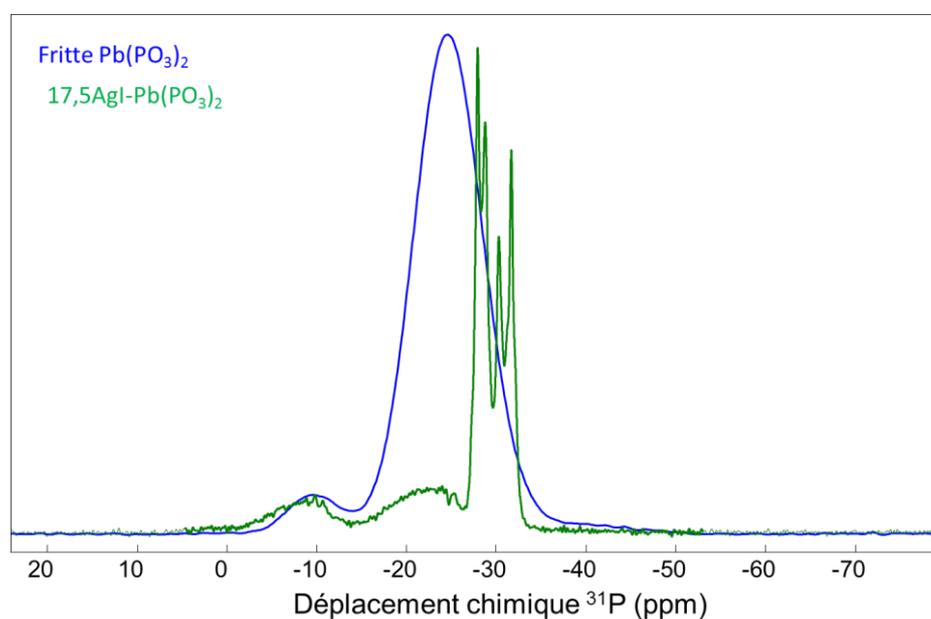


Figure A.2. Spectres RMN MAS ³¹P de la fritte Pb(PO₃)₂ et du verre 17,5AgI-Pb(PO₃)₂.

Ces premiers résultats montrent que l'insertion d'iode sous forme AgI dans une matrice de phosphate de plomb n'est pas aussi facile que dans une matrice de phosphate d'argent, l'insertion d'AgI entraînant en effet la cristallisation de deux phases distinctes. La teneur en iode choisie pour ces tests était cependant volontairement élevée, or il est possible que AgI présente

une solubilité plus faible dans les matrices de phosphate de plomb que dans les matrices de phosphate d'argent.

b) Insertion d'iode à faibles teneurs dans une matrice $Pb(PO_3)_2$

Compte tenu des résultats précédents, et dans l'hypothèse d'une solubilité limitée de l'iode dans une fritte de $Pb(PO_3)_2$, les teneurs en iode ont été abaissées. Pour cela, une série de 4 verres a été synthétisée de la même manière que précédemment (à 670 °C pendant 1h, avec un refroidissement par étalement sur plaque), avec des teneurs en iode allant de 0,8 %mass. à 3,5 %mass.. Les équivalences entre les teneurs massiques et molaires en iode dans ces verres sont données dans le Tableau A.1.

%mass. (I)	%mol. (AgI)	%mol. (I)
0,8	1,3	0,3
1,8	2,5	0,6
2,6	3,8	0,9
3,5	5,1	1,2

Tableau A.1. Equivalence entre teneurs massiques et molaires pour des verres de phosphate de plomb à faibles teneurs en iode.

Les diffractogrammes des verres étudiés sont présentés ci-dessous (Figure A.3). A l'exception du verre à 3,5 %mass. en iode, ils sont tous caractéristiques de matériaux amorphes. Le verre à 3,5 %mass. est, lui, partiellement cristallisé, l'identification des pics montrant la présence de AgI. Au vu de ces résultats, il semblerait donc que la limite de solubilité de AgI dans la matrice $Pb(PO_3)_2$ soit située entre 2,6 et 3,5 %mass..

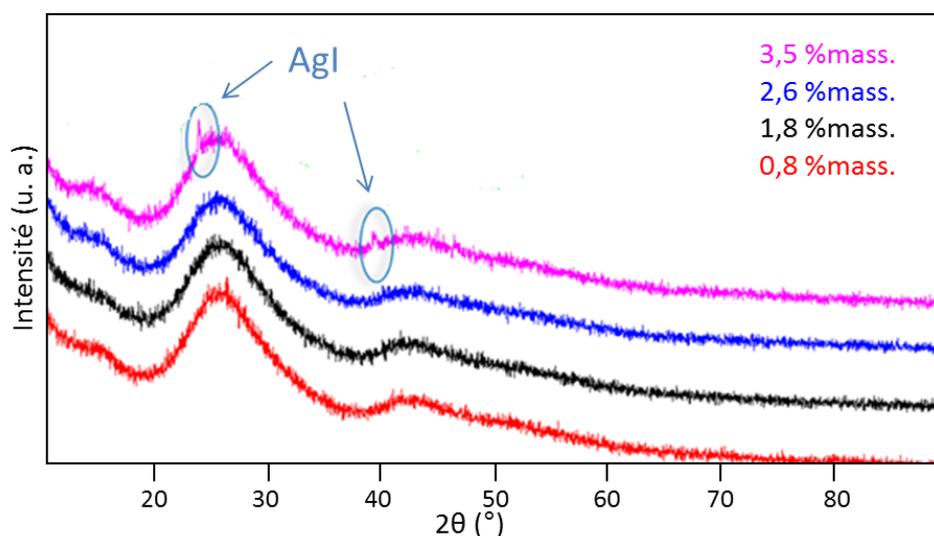


Figure A.3. Diffractogrammes échelonnés de verres de phosphate de plomb à faibles teneurs en iode.

Concernant la structure des verres obtenus, les analyses RMN et thermiques montrent que la présence de l'iode dans le réseau vitreux n'a pas ou peu d'effet sur la structure des verres. En effet, les spectres réalisés en RMN du phosphore sont tous quasiment superposables avec celui de la fritte sans iode (Figure A.4). Il est à noter que le verre contenant 0,8 %mass. en iode se démarque très légèrement des autres, et présente une quantité d'unités Q^1_0 un peu plus élevée.

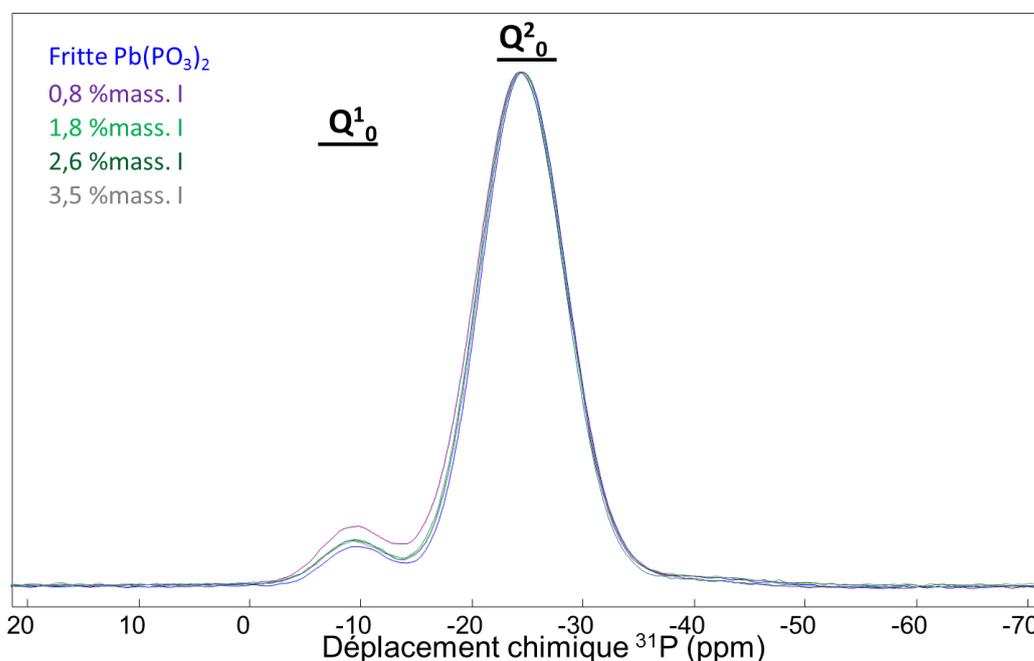


Figure A.4. Spectres RMN MAS ^{31}P de verres de phosphate de plomb à faibles teneurs en iode.

De même, suite aux analyses par DSC, les T_g déterminées (Tableau A.2) sont toutes comprises entre 321 °C et 326 °C, ce qui ne constitue pas une variation significative. Cette absence apparente de variation peut s'expliquer par la précision insuffisante sur la détermination de cette température. On remarque également une différence de température de cristallisation T_x entre la fritte ($T_x = 370$ °C) et les verres à l'iode (398 °C < T_x < 418 °C). Il est possible que cette différence puisse venir d'un effet de recuit lors du traitement thermique subit par la fritte lors de l'incorporation de l'iode.

Teneur en iode (%mass.)	T_g	T_x
0	325 °C	371 °C
0,8	324 °C	401 °C
1,7	321 °C	418 °C
2,6	323 °C	398 °C
3,5	326 °C	404 °C

Tableau A.2. Données thermiques pour des verres de phosphate de plomb à faibles teneurs en iode.

Les résultats présentés permettent de conclure sur la possibilité d'introduire de l'iode à partir d'AgI dans des matrices $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ pures, mais cela uniquement pour des faibles teneurs en iode. L'absence d'effet notable sur la structure, notamment en terme de déplacement chimique des différentes entités Q^n (comme c'était le cas dans les matrices de phosphate d'argent), pour les faibles teneurs en iode étudiées a cependant de quoi surprendre. En effet, on peut se demander si, dans ces compositions, les teneurs en iode ne sont pas trop faibles pour induire une modification perceptible du réseau vitreux. Pour répondre à cette question, une étude par modélisation numérique serait nécessaire.

2. Etude de l'insertion d'iode sous forme AgI dans des matrices mixtes

L'une des hypothèses émises pour expliquer la faible solubilité de AgI dans une matrice de phosphate de plomb est une faible compatibilité entre AgI et le phosphate de plomb. Afin d'augmenter cette compatibilité, et par conséquent la quantité d'AgI conditionnée, on a choisi d'étudier l'insertion de l'iode dans des matrices mixtes plomb-argent. Comme précédemment, on réalise l'élaboration du verre à l'iode en deux étapes :

- une première étape permet de synthétiser une fritte de composition $x\text{AgPO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ à partir de précurseurs oxydes (PbO , AgNO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) ;
- puis l'iode est ajouté sous forme AgI, à la teneur de 12 %mass., au cours d'un traitement thermique de 1h à 670 °C.

Deux compositions de matrices ont été étudiées. D'une part, une matrice équimolaire $0,5\text{AgPO}_3-0,5\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, et d'autre part une matrice plus riche en plomb de composition $0,2\text{AgPO}_3-0,8\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Les résultats des analyses DRX des frites sont présentés Figure A.5. Ils confirment le caractère amorphe des frites obtenues, et ainsi la possibilité de réaliser des matrices mixtes argent-plomb.

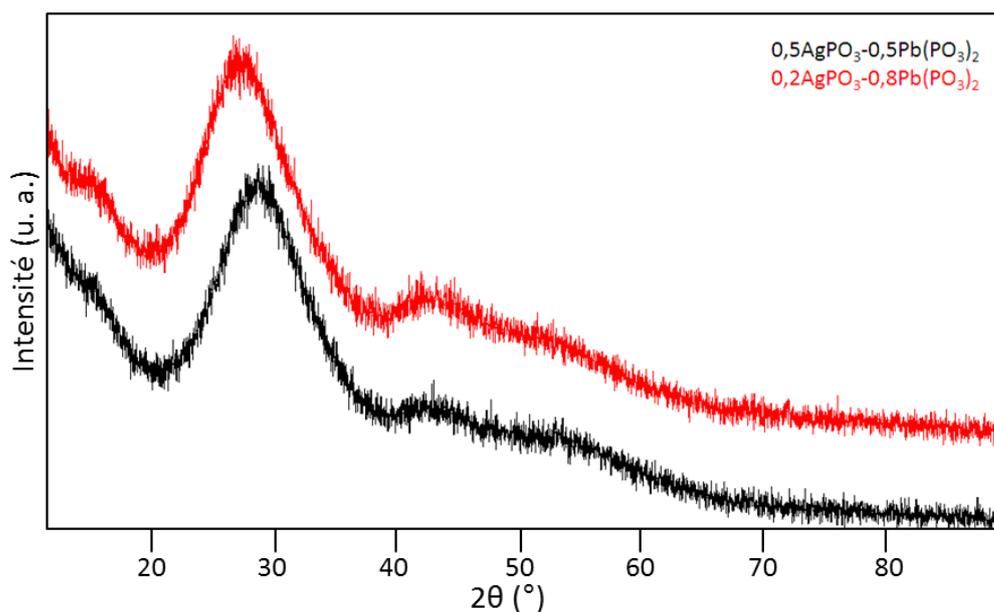


Figure A.5. Diffractogrammes des frites mixtes $x\text{AgPO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Les deux frites ont également fait l'objet d'analyses DSC, afin de déterminer leurs températures de transition vitreuse (T_g) et de début de cristallisation (T_x) (Tableau A.3). On peut voir que la T_g suit le comportement attendu, puisqu'elle passe de 230 °C à 273 °C lorsque la quantité de plomb – et donc la réticulation du réseau – augmente. Concernant la T_x , la différence observée peut être expliquée par l'incertitude sur sa détermination (elle ne diffère donc pas fondamentalement d'une fritte à l'autre).

Composition	T_g	T_x
0,5AgPO ₃ -0,5Pb(PO ₃) ₂	230 °C	367 °C
0,2AgPO ₃ -0,8Pb(PO ₃) ₂	273 °C	372 °C

Tableau A.3. Données thermiques des frites mixtes $x\text{AgPO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

L'iode (apporté sous forme AgI) a ensuite été inséré dans ces matrices mixtes à hauteur de 12 % mass., par calcination à 670 °C, pendant 1h.

Les analyses par DRX (Figure A.6) montrent que bien que le verre AgI-0,5AgPO₃-0,5Pb(PO₃)₂ soit amorphe, le verre AgI-0,2AgPO₃-0,8Pb(PO₃)₂ présente, lui, des cristallisations de type AgI.

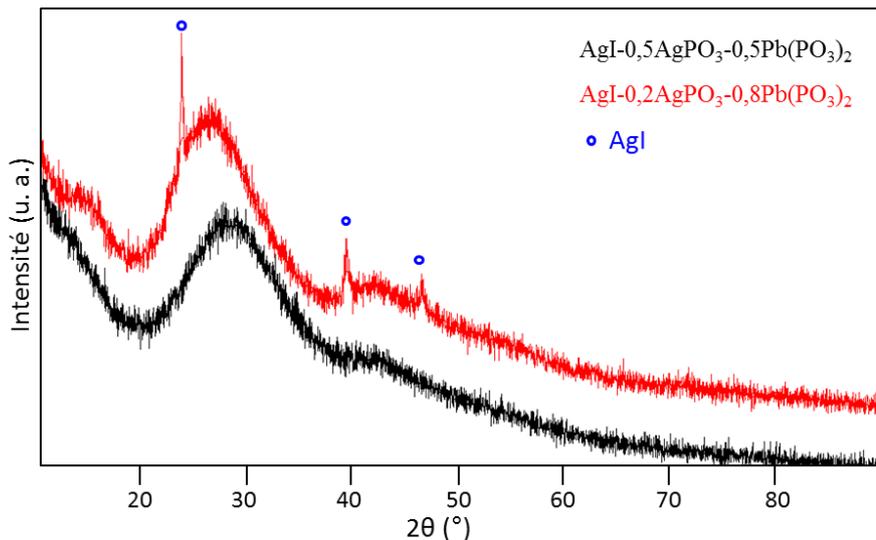


Figure A.6. Diffractogrammes des verres à l'iode de base mixte $x\text{AgPO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Ces résultats montrent que bien que l'on puisse remplacer une partie de l'argent de la matrice de conditionnement par du plomb, la présence de ce dernier à trop forte teneur limite la solubilité de l'iodure d'argent.

Pour compléter ces résultats, on a cherché à déterminer si la présence du plomb entraînait bien une amélioration de la résistance à l'altération en milieu aqueux. Pour cela, un test de lixiviation à long terme (de type V_R) a été réalisé en eau pure et à 50 °C sur le verre $\text{AgI-0,2AgPO}_3\text{-0,8Pb}(\text{PO}_3)_2$, selon le même protocole que celui utilisé pour l'étude des verres de phosphate d'argent (voir Chapitre 3). Les résultats de ce test n'ayant pas été dépouillés dans leur totalité, on présente seulement une micrographie MEB de la poudre résiduelle après le test (Figure A.7).

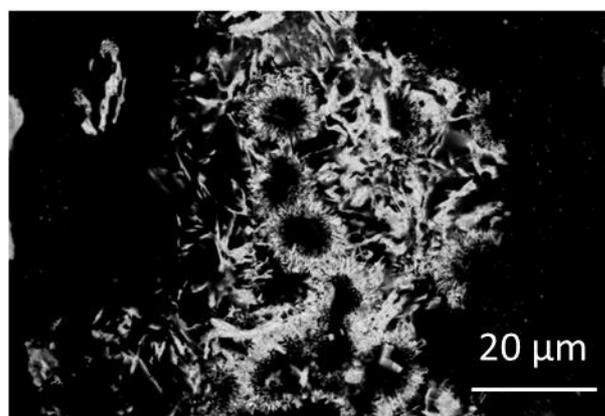


Figure A.7. Micrographie MEB du verre $\text{AgI-0,2AgPO}_3\text{-0,8Pb}(\text{PO}_3)_2$, altéré à 50 °C, en eau pure, pendant 56 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

On peut voir qu'au bout de 56 jours de test, le verre est totalement altéré, les grains initiaux n'étant plus visibles. Comme dans le Chapitre 3, on peut calculer une vitesse d'altération à minima à partir d'une épaisseur d'altération égale au rayon moyen des grains (15 μm). On

obtient dans ce cas une vitesse d'altération de $1,25 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Cette vitesse est du même ordre que celles obtenues pour les verres phosphatiques à l'argent. Le plomb n'entraîne donc pas d'amélioration significative de la durabilité chimique de ces verres.

Compte tenu de l'absence d'effet significatif du plomb sur l'altération à long terme des verres de phosphate, ainsi que de la difficulté d'introduire de l'iodure d'argent en grande quantité dans les matrices de plomb, l'étude de ces dernières n'a pas été approfondie.

ANNEXE 2 : Etude de l'influence du taux en iode sur la vitesse d'altération initiale

Avant de fixer la teneur en iode pour l'ensemble des verres étudiés, on s'est intéressé à l'influence de cette teneur sur la vitesse d'altération initiale. En effet, il est nécessaire de connaître l'influence de ce paramètre, afin de pouvoir optimiser la composition des verres synthétisés. Pour cette étude, on s'est en partie basé sur des résultats obtenus spécifiquement dans le cadre de ces travaux, mais également sur des résultats obtenus au cours de la thèse de Thomas Lemesle [LEM13] sur des compositions similaires, à des teneurs en iode différentes.

On a ainsi choisi d'étudier les deux systèmes de base AgPO_3 et $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Exceptionnellement, compte tenu de la variation de la teneur en iode, les verres ne seront plus notés AgI-AgPO_3 et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, comme c'est le cas dans le reste de ce manuscrit, mais seront dénommés en fonction de leur teneur en iode. Les verres à 12 %_{mass.} en iode, présentés dans le Chapitre 2, seront ainsi notés 12I- AgPO_3 et 12I- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, tandis que les verres étudiés par T. Lemesle [LEM13], présentant 17,5 %_{mass.} en iode, seront notés 17,5I- AgPO_3 et 17,5I- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Enfin, ces verres seront comparés aux frites correspondantes, ne contenant pas d'iode.

On notera qu'on ne présente pas dans cette annexe d'analyse détaillée des mécanismes d'altération mis en jeu pour les deux systèmes considérés, ceux-ci étant discuté de manière approfondie dans le Chapitre 3.

1. Système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

a) Analyse du solide après altération

Compte tenu de la faible quantité de poudre récupérée à la fin des tests de lixiviation, la fritte et le verre à 12 %_{mass.} en iode n'ont pas été analysés par DRX. Le verre à 17,5 %_{mass.} en iode a lui cependant pu être analysé par cette méthode. Les résultats montrent que la couche d'altération est composée à la fois de AgI , et de $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Les micrographies MEB, prises en mode BSE, des verres du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ altérés à 50 °C en eau pure ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$) sont présentées Figure A.8. On notera dans un premier temps qu'il n'y a pas d'image présentée pour la fritte altérée. La quantité de poudre récupérée après le test était en effet particulièrement faible, et l'étape de polissage a engendré une perte totale de la matière. Dans un second temps, on notera que le verre à 12 %_{mass.} en iode a été altéré pendant 3 jours, tandis que celui à 17,5 %_{mass.} a été altéré sur une durée totale de 6 jours. L'épaisseur des pellicules d'altération après le test ne peut donc pas être comparée.

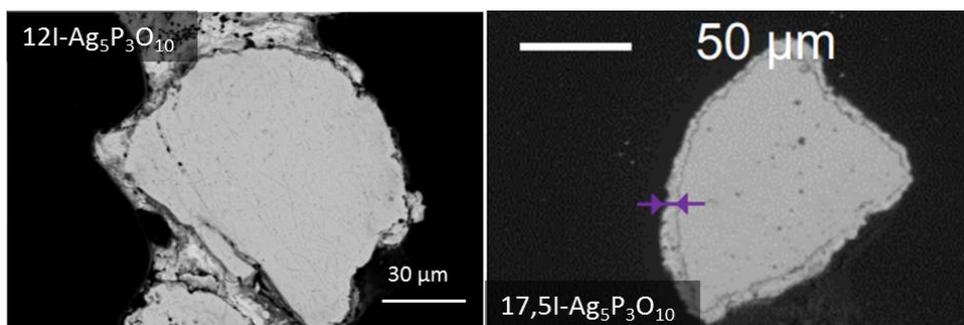


Figure A.8. Micrographies MEB, prises en mode BSE, des verres 12I-Ag₅P₃O₁₀ et 17,5I-Ag₅P₃O₁₀ [LEM13] après altération en eau pure à 50 °C ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$), sur des durées respectives de 3 et 6 jours.

Bien que l'on ne puisse pas comparer les épaisseurs altérées pour ces deux verres, on peut déjà noter qu'ils présentent tous les deux une pellicule d'altération. Dans le cas du verre à 12 %_{mass.} en iode, celle-ci semble moins adhérente, une partie étant partie lors du polissage de l'échantillon.

Des cartographies élémentaires de ces pellicules ont été réalisées lors de l'analyse MEB, et sont présentées Figure A.9 et Figure A.10 pour les verres 12I-Ag₅P₃O₁₀ et 17,5I-Ag₅P₃O₁₀ respectivement. On notera que la figure présentée pour le verre 17,5I-Ag₅P₃O₁₀ est une recombinaison obtenue par superposition des différentes images caractéristiques de chaque élément (rouge : argent ; jaune : phosphore ; bleu : iode).

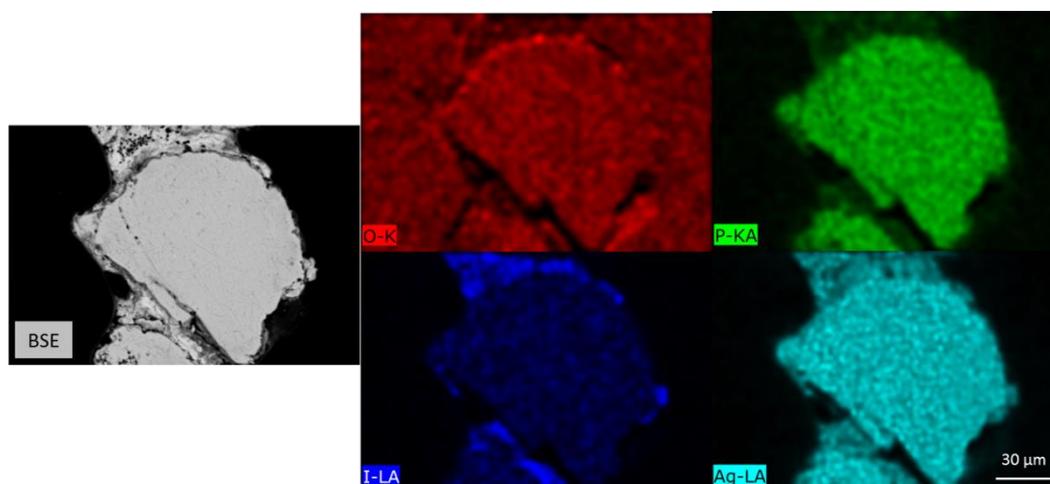


Figure A.9. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre 12I-Ag₅P₃O₁₀ après altération en eau pure pendant 3 jours à 50 °C ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

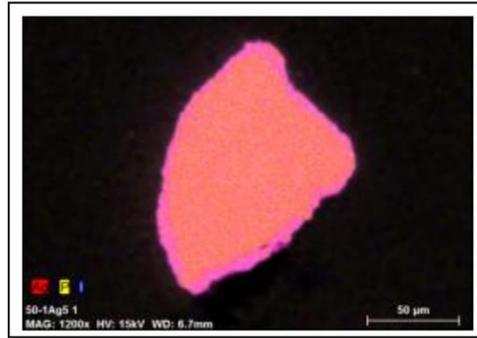


Figure A.10. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre 17,5I-Ag₅P₃O₁₀ après altération pendant 6 jours à 50 °C ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$) [LEM13].

Ces deux cartographies montrent que la pellicule d'altération de ces verres est composée majoritairement d'argent et d'iode, et est appauvrie en phosphore et en oxygène comparativement au verre sain. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X pour le verre 17,5I-Ag₅P₃O₁₀, et qui montraient la présence de AgI et de Ag₄P₂O₇.

b) Analyse des éléments relâchés en solution

L'évolution au cours du temps des pertes de masse normalisées (PMN), calculées sur la base du relâchement en argent et en phosphore, de même que l'évolution du pH, sont reportées Figure A.11. L'iode, lui, n'a pas été détecté en solution, ce qui est cohérent avec la présence d'AgI dans la pellicule d'altération.

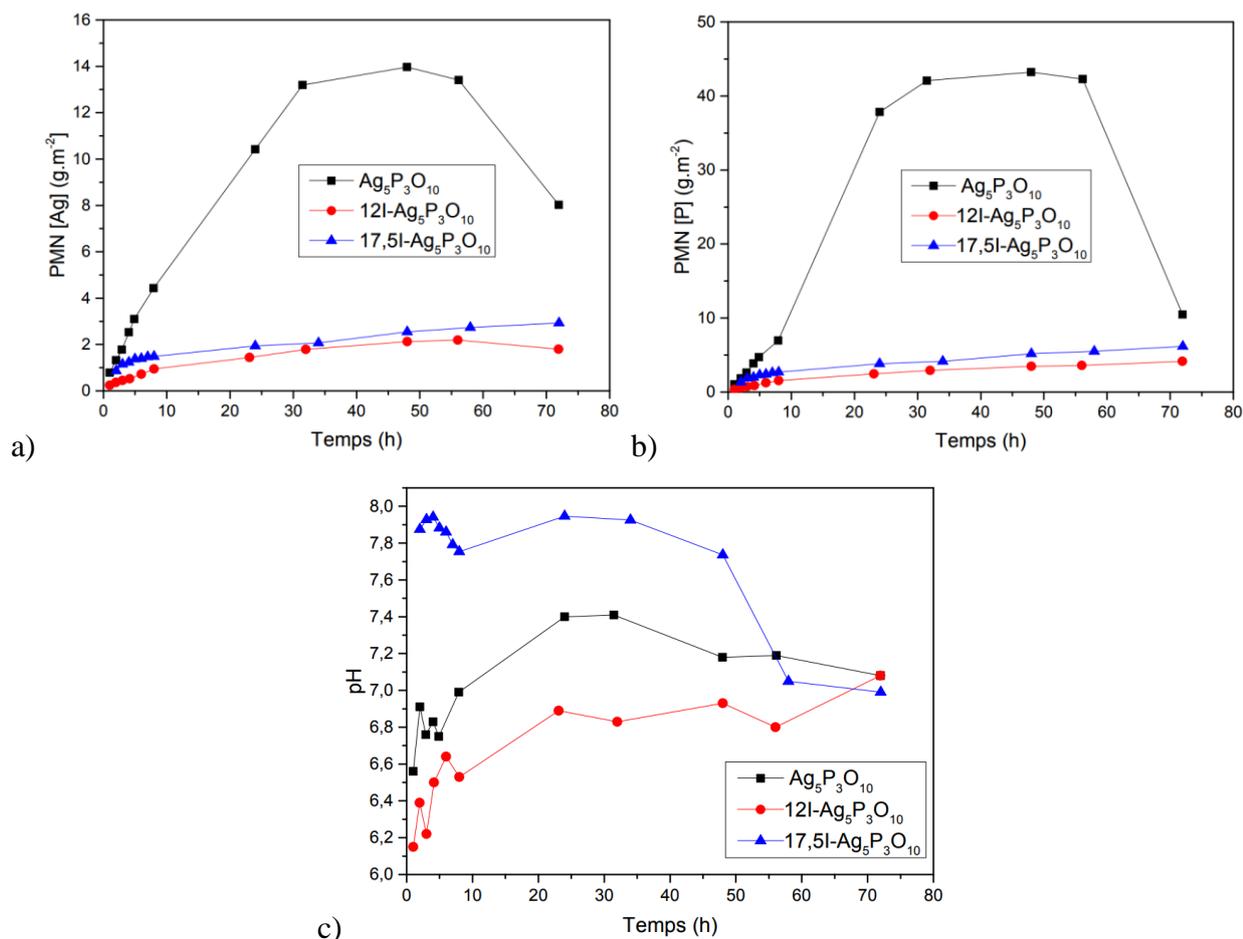


Figure A.11. Evolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a) et en phosphore (b), et évolution au cours du temps du pH (c) pour les compositions $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 12I- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et 17,5I- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, altérés en eau pure à 50 °C ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

La fin apparente du régime initial d'altération est déterminée au premier changement de pente indiquant une diminution de la vitesse d'altération. Dans le cas de la fritte $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, celui-ci intervient de façon visible au bout de 5 heures. Concernant les verres à l'iode, le changement de pente intervient au bout de 8 heures dans les deux cas. Compte tenu des phases identifiées en DRX après altération (AgI et $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$), ni le phosphore ni l'argent ne sont traceurs au-delà de ces échéances qui déterminent le début de précipitation de ces phases cristallisées.

Les vitesses calculées à partir de ces données, sur la base du relâchement en argent et en phosphore sont reportées dans le Tableau A.4.

Echantillon	V_0 (Ag) ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	V_0 (P) ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)
$\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	14,4	23,1
12I- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2,4	4,2
17,5I- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	6,8	8,4

Tableau A.4. Vitesses d'altération initiale calculées sur la base du relâchement en argent et en phosphore et en fonction de la teneur en iode des verres du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ altérés à $50\text{ }^\circ\text{C}$ ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

On peut noter que l'altération de l'argent et du phosphore n'est pas congruente, les vitesses d'altération étant inférieures lorsqu'elles sont calculées sur la base du relâchement en argent. Ceci peut s'expliquer par une précipitation de l'argent dans la phase AgI dès les premiers instants de l'altération, avant même la première échéance. L'argent ne peut donc pas être utilisé comme élément traceur de l'altération de ces verres, même à faible échéance. Les vitesses d'altération initiale à retenir sont donc celles déterminées sur la base du relâchement en phosphore.

2. Système AgPO_3

a) Analyse du solide après altération

Comme dans le cas du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, seul le verre 17,5I- AgPO_3 altéré a fait l'objet d'une analyse DRX. Celle-ci montre que comme précédemment, les phases formées lors de l'altération sont AgI et $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Les micrographies MEB, prises en mode BSE, des verres du système AgPO_3 altérés en eau pure ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$) sont présentées Figure A.12. Encore une fois, la quantité de poudre récupérée après le test sur la fritte était particulièrement faible et n'a pas supporté l'étape de polissage. On ne présente donc pas d'image correspondante. De même, le verre à 12 %_{mass.} en iode a été altéré pendant 3 jours, tandis que celui à 17,5 %_{mass.} a été altéré pendant 6 jours, rendant la comparaison des épaisseurs d'altération impossible.

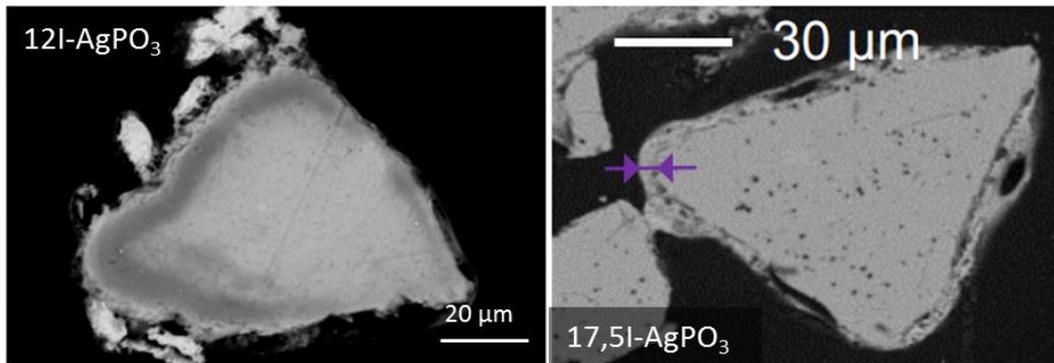


Figure A.12. Micrographies MEB, prises en mode BSE, des verres 12I- AgPO_3 et 17,5I- AgPO_3 [LEM13] après altération en eau pure à $50\text{ }^\circ\text{C}$ ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$), sur des durées respectives de 3 et 6 jours.

Là encore, les deux verres présentent une pellicule d'altération. Celle-ci est également peu adhérente, à la fois pour le verre à 12 %_{mass.} en iode (pour lequel une grande partie de la pellicule est partie au polissage) et pour le verre à 17,5 %_{mass.} (pour lequel on observe un espace

entre la pellicule et le verre sain). On note également pour le verre 12I-AgPO_3 que le grain présente une zone assombrie juste avant la pellicule d'altération.

Des cartographies élémentaires de ces pellicules ont été réalisées lors de l'analyse MEB, et sont présentées Figure A.13 et Figure A.14 pour les verres à $12\%_{\text{mass}}$ et $17,5\%_{\text{mass}}$ d'iode respectivement. Encore une fois, la figure présentée pour le verre à $17,5\%_{\text{mass}}$ en iode est une recombinaison obtenue par superposition des différentes images caractéristiques de chaque élément (rouge : argent ; jaune : phosphore ; bleu : iode).

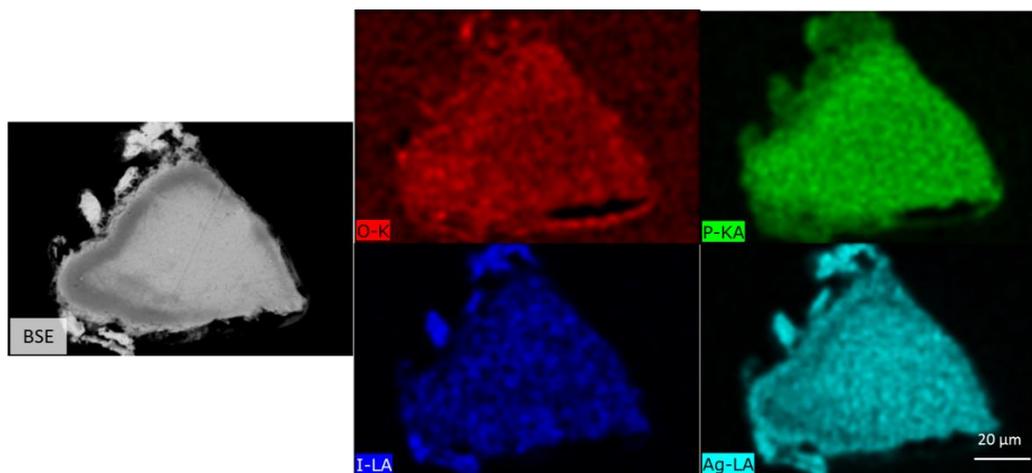


Figure A.13. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre 12I-AgPO_3 après altération en eau pure pendant 3 jours à $50\text{ }^\circ\text{C}$ ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

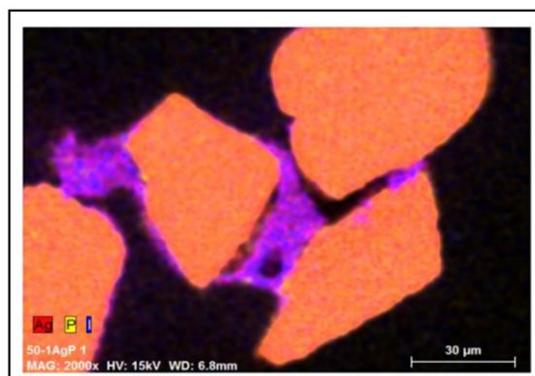


Figure A.14. Cartographie élémentaire de la pellicule d'altération du verre $17,5\text{I-AgPO}_3$ après altération pendant 6 jours à $50\text{ }^\circ\text{C}$ ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$) [LEM13].

Comme dans le cas des verres du système $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, ces deux cartographies montrent que la pellicule d'altération de ces verres est composée majoritairement d'argent et d'iode, et est appauvrie en phosphore et en oxygène comparativement au verre sain. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par diffraction des rayons X pour le verre $17,5\text{I-AgPO}_3$. Dans le cas du verre 12I-AgPO_3 , on peut voir que la zone assombrie en bordure de grain, qui était visible en BSE, correspond à un léger appauvrissement en argent, qui peut s'expliquer par le fait que l'argent

intervient dans les deux phases cristallisées formées, et est donc particulièrement consommé au cours de l'altération.

b) Analyse du relâchement des éléments en solution

L'évolution au cours du temps des pertes de masse normalisées (PMN), calculées sur la base du relâchement en argent, en phosphore et en iode, de même que l'évolution du pH, sont reportées Figure A.15.

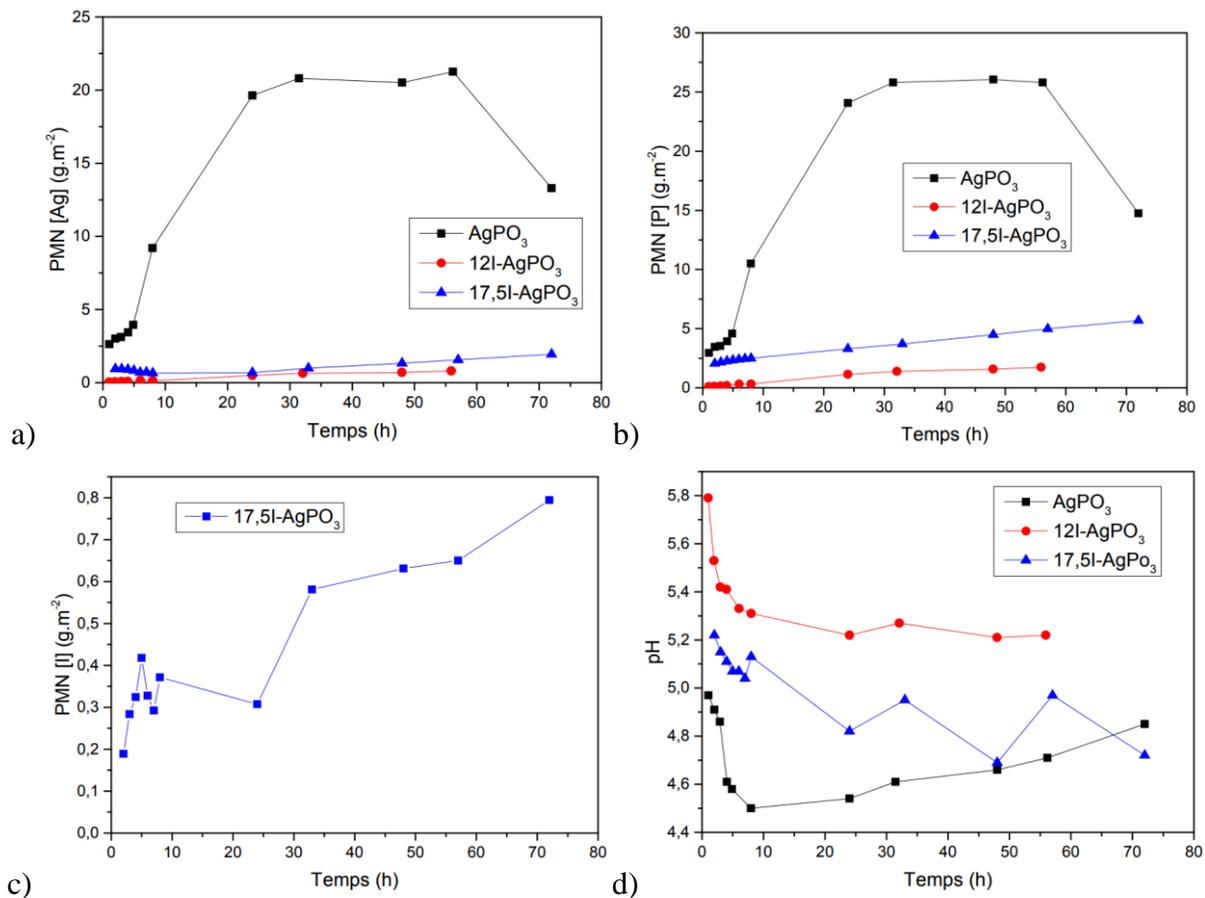


Figure A.15. Evolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et en iode (c), et évolution au cours du temps du pH (d) pour les compositions AgPO_3 , 12I-AgPO_3 et $17,5\text{I-AgPO}_3$, altérés en eau pure à $50\text{ }^\circ\text{C}$ ($S/V = 0,1\text{ cm}^{-1}$).

Contrairement au cas précédent, de l'iode a été détecté en solution dans le cas du verre $17,5\text{I-AgPO}_3$. La concentration maximale détectée est cependant restée particulièrement faible (maximum de $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ au bout de trois jours de test). Dans le test à $12\%_{\text{mass}}$ en iode, en revanche, l'iode n'était pas détectable en solution.

La fin apparente du régime initial d'altération peut de nouveau être déterminée au premier changement de pente indiquant une diminution de la vitesse d'altération. Dans le cas de la fritte AgPO_3 , celui-ci intervient au bout de 4 heures. Concernant le verre 12I-AgPO_3 , le

changement de pente intervient au bout de 8 heures. Enfin, dans le cas du verre 17,5I-AgPO₃, la quantité d'argent en solution diminue dès la première échéance, à deux heures. Ceci peut s'expliquer par une précipitation de l'argent sous forme AgI avant même le premier prélèvement. Dans ce cas-là, la vitesse d'altération ne peut pas être calculée sur la base du relâchement en argent, qui n'est pas traceur. Il faut alors considérer le relâchement du phosphore, pour lequel le changement de pente intervient au bout de 5 heures. Au-delà des échéances présentées, dans les trois cas, le phosphore et l'argent ne sont plus traceurs de l'altération, en raison de la précipitation de AgI et de Ag₄P₂O₇.

Les vitesses calculées à partir de ces données, sur la base du relâchement en argent et en phosphore sont reportées dans le Tableau A.5.

Echantillon	V ₀ (Ag)	V ₀ (P)
	(g.m ⁻² .j ⁻¹)	(g.m ⁻² .j ⁻¹)
AgPO ₃	6,1	7,4
12I-AgPO ₃	0,3	0,7
17,5I-AgPO ₃	-	1,1

Tableau A.5. Vitesses d'altération initiale calculées sur la base du relâchement en argent et en phosphore et en fonction de la teneur en iode des verres du système AgPO₃ altérés à 50 °C (S/V = 0,1 cm⁻¹).

Là encore, on peut noter que l'altération de ces deux éléments n'est pas congruente. Ceci peut s'expliquer par une précipitation de l'argent dans la phase AgI dès les premiers instants de l'altération, avant même la première échéance. Le phosphore est donc le seul traceur possible pour déterminer les vitesses d'altération initiales de ces verres.

3. Discussion

L'évolution de la vitesse initiale d'altération (V₀) des verres Ag₅P₃O₁₀ et AgPO₃ en fonction de la teneur en iode est présentée dans le Tableau A.6.

Système	V ₀ (g.m ⁻² .j ⁻¹)		
	fritte	12 % _{mass.} en iode	17,5 % _{mass.} en iode
Ag ₅ P ₃ O ₁₀	23,1	4,2	8,4
AgPO ₃	7,4	0,7	1,1

Tableau A.6. Vitesse initiale d'altération (V₀) en fonction de la teneur en iode pour les verres Ag₅P₃O₁₀ et AgPO₃, déterminée à 50 °C en eau pure.

On pourra tout d'abord noter que, contrairement à l'étude menée sur les verres présentés dans le Chapitre 3, on se contente ici de déterminer la vitesse d'altération sur la base du

relâchement des éléments en solution et non sur la base de l'épaisseur d'altération. En effet, compte tenu de l'absence de données microscopiques pour les frites sans iode, la comparaison des vitesses d'altération en fonction de la teneur en iode ne pourrait être complète. On retiendra cependant que la détermination de V_0 sur la seule base du relâchement des éléments en solution a tendance à sous-estimer les valeurs obtenues.

Concernant les résultats présentés, on constate que l'ajout d'iode aux frites entraîne une diminution significative de la vitesse initiale d'altération. Lorsque la quantité d'iode augmente de façon plus importante, en revanche, on constate une ré-augmentation de la vitesse d'altération. Cette augmentation est cependant limitée et les vitesses obtenues restent inférieures à celles des frites sans iode. On constate donc que l'iode semble avoir, dans une certaine mesure, un effet bénéfique sur la résistance à l'altération de ces verres. Afin d'optimiser les propriétés de durabilité chimique des verres synthétisés, on s'est donc fixé à la valeur intermédiaire de 12 %_{mass.}, qui est celle pour laquelle on obtient les meilleures performances pour les deux systèmes considérés.

ANNEXE 3 : Compositions théoriques et expérimentales des verres synthétisés

Les tableaux A7 à A18 présentent les compositions théoriques et expérimentales (mesurées par EDS) des frites et verres synthétisés. Afin d'en faciliter la lecture, les compositions sont regroupées par agent de réticulation et par système.

1. Composition des frites

Echantillon	Composition théorique (% mol)			Composition théorique (expérimentale) (% mass)			
	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ag (± 1)	P (± 1)	Nb (± 0,1)	O (± 1)
Ag ₅ P ₃ O ₁₀	62,5	37,5	-	68,1 (67,7)	11,7 (11,9)	-	20,2 (20,4)
Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -2Nb ₂ O ₅	61,3	36,7	2,0	66,2 (66,2)	11,4 (11,6)	1,9 (1,5)	20,5 (20,7)
Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -3Nb ₂ O ₅	60,6	36,4	3,0	65,4 (66,0)	11,3 (11,7)	2,7 (1,6)	20,6 (20,7)
Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -5Nb ₂ O ₅	59,4	35,6	5,0	63,6 (63,7)	11,0 (11,2)	4,6 (4,1)	20,8 (21,0)

Tableau A.7. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système Ag₅P₃O₁₀-xNb₂O₅.

Echantillon	Composition théorique (% mol)			Composition théorique (expérimentale) (% mass)			
	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ag (± 1)	P (± 1)	Nb (± 0,1)	O (± 1)
AgPO ₃	50	50	-	57,7 (56,8)	16,6 (17,0)	-	25,7 (26,2)
AgPO ₃ -2Nb ₂ O ₅	49,0	49,0	2,0	56,1 (56,0)	16,1 (16,5)	2,0 (1,5)	25,8 (26,0)
AgPO ₃ -3Nb ₂ O ₅	48,5	48,5	3,0	55,3 (54,6)	15,9 (16,5)	2,9 (2,5)	25,9 (26,4)

Tableau A.8. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgPO₃-xNb₂O₅.

Echantillon	Composition théorique (% mol)			Composition théorique (expérimentale) (% mass)			
	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Ag (± 1)	P (± 1)	Bi (± 0,1)	O (± 1)
Ag ₅ P ₃ O ₁₀ -2Bi ₂ O ₃	61,2	36,8	2,0	65,0 (65,0)	11,2 (11,6)	4,1 (3,2)	19,7 (20,2)

Tableau A.9. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système Ag₅P₃O_{10-x}Bi₂O₃.

Echantillon	Composition théorique (% mol)			Composition théorique (expérimentale) (% mass)			
	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Ag (± 1)	P (± 1)	Bi (± 0,1)	O (± 1)
AgPO ₃ -2Bi ₂ O ₃	49,0	49,0	2,0	54,9 (54,3)	15,8 (16,2)	4,3 (4,0)	25,0 (25,5)
AgPO ₃ -3Bi ₂ O ₃	48,5	48,5	3,0	53,6 (53,0)	15,4 (15,9)	6,4 (5,9)	24,6 (25,2)
AgPO ₃ -5Bi ₂ O ₃	47,5	47,5	5,0	51,0 (51,1)	14,7 (15,0)	10,4 (9,8)	23,9 (24,2)

Tableau A.10. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgPO_{3-x}Bi₂O₃.

Echantillon	Composition théorique (% mol)				Composition théorique (expérimentale) (% mass)				
	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	Ag (± 1)	P (± 1)	Mo (± 1)	Nb (± 0,1)	O (± 1)
Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5}	52,6	15,8	31,6	-	59,8 (59,3)	5,2 (5,9)	16,0 (15,1)	-	19,1 (19,6)
Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} - 2Nb ₂ O ₅	51,6	15,5	30,9	2,0	58,2 (57,5)	5,0 (5,3)	15,5 (15,8)	1,9 (1,7)	19,4 (19,7)
Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} - 5Nb ₂ O ₅	50,0	15,0	30,0	5,0	55,7 (54,9)	4,8 (5,0)	14,9 (15,4)	4,8 (4,4)	19,8 (20,2)

Tableau A.11. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5-x}Nb₂O₅.

Echantillon	Composition théorique (% mol)				Composition théorique (expérimentale) (% mass)				
	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃	Bi ₂ O ₃	Ag (± 1)	P (± 1)	Mo (± 1)	Bi (± 0,1)	O (± 1)
Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} - 2Bi ₂ O ₃	51,6	15,5	30,9	2,0	57,0 (56,9)	4,9 (5,5)	15,2 (14,2)	4,3 (4,4)	18,7 (18,9)

Tableau A.12. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xBi₂O₃.

2. Composition des verres à l'iode

Echantillon	Composition théorique (% mol)				Composition théorique (expérimentale) (% mass)				
	AgI	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	I (± 1)	Ag (± 1)	P (± 1)	Nb (± 0,1)	O (± 1)
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀	19,4	50,4	30,2	-	12,0 (12,8)	63,2 (61,6)	9,1 (9,2)	-	15,7 (16,4)
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ - 2Nb ₂ O ₅	19,5	49,3	29,6	1,6	12,0 (12,7)	61,8 (60,6)	8,9 (9,1)	1,4 (1,0)	15,9 (16,6)
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ - 3Nb ₂ O ₅	19,5	48,8	29,3	2,4	12,0 (12,8)	61,1 (60,0)	8,8 (8,9)	2,1 (1,6)	16,0 (16,7)
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ - 5Nb ₂ O ₅	19,7	47,7	28,6	4,0	12,0 (*)	59,7 (*)	8,5 (*)	3,6 (*)	16,2 (*)

Tableau A.13. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgI-Ag₅P₃O₁₀-xNb₂O₅.

Echantillon	Composition théorique (% mol)				Composition théorique (expérimentale) (% mass)				
	AgI	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	I (± 1)	Ag (± 1)	P (± 1)	Nb (± 0,1)	O (± 1)
AgI-AgPO ₃	18,5	40,7	40,7	-	12,0 (12,4)	55,1 (55,8)	12,9 (12,1)	-	20,0 (19,7)
AgI-AgPO ₃ - 2Nb ₂ O ₅	18,6	39,9	39,9	1,6	12,0 (12,8)	53,8 (52,6)	12,5 (12,8)	1,5 (1,0)	20,2 (20,8)
AgI-AgPO ₃ - 3Nb ₂ O ₅	18,7	39,4	39,4	2,4	12,0 (13,0)	53,2 (52,2)	12,4 (12,4)	2,3 (1,7)	20,1 (20,7)

Tableau A.14. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgI-AgPO₃-xNb₂O₅.

Echantillon	Composition théorique (% mol)				Composition théorique (expérimentale) (% mass)				
	AgI	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	I (± 1)	Ag (± 1)	P (± 1)	Bi (± 0,1)	O (± 1)
AgI-Ag ₅ P ₃ O ₁₀ - 2Bi ₂ O ₃	19,8	49,1	29,5	1,6	12,0 (11,8)	60,7 (59,9)	8,7 (9,3)	3,2 (2,3)	15,4 (16,7)

Tableau A.15. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgI-Ag₅P₃O₁₀-xBi₂O₃.

Echantillon	Composition théorique (% mol)				Composition théorique (expérimentale) (% mass)				
	AgI	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	Bi ₂ O ₅	I (± 1)	Ag (± 1)	P (± 1)	Bi (± 0,1)	O (± 1)
AgI-AgPO ₃ - 2Bi ₂ O ₃	19,0	39,7	39,7	1,6	12,0 (12,8)	52,9 (51,7)	12,3 (12,4)	3,4 (2,9)	19,4 (20,2)
AgI-AgPO ₃ - 3Bi ₂ O ₃	19,2	39,2	39,2	2,4	12,0 (12,6)	51,9 (50,6)	12,0 (12,2)	5,0 (4,6)	19,1 (20,0)
AgI-AgPO ₃ - 5Bi ₂ O ₃	19,6	38,2	38,2	4,0	12,0 (13,0)	49,9 (49,5)	11,4 (11,5)	8,1 (6,7)	18,6 (19,3)

Tableau A.16. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgI-AgPO₃-xBi₂O₃.

Echantillon	Composition théorique (% mol)					Composition théorique (expérimentale) (% mass)					
	AgI	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	I (± 1)	Ag (± 1)	P (± 1)	Mo (± 1)	Nb (± 0,1)	O (± 1)
AgI- Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5}	18,7	42,8	12,8	25,7	-	12,0 (12,8)	56,7 (55,3)	4,0 (4,0)	12,4 (12,3)	-	14,8 (15,5)
AgI- Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} - 2Nb ₂ O ₅	18,9	41,8	12,6	25,1	1,6	12,0 (13,0)	55,4 (53,9)	3,9 (4,0)	12,1 (12,3)	1,5 (1,0)	15,1 (15,8)
AgI- Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} - 5Nb ₂ O ₅	19,1	40,5	12,1	24,3	4,0	12,0 (13,0)	53,5 (52,1)	3,7 (3,8)	11,6 (11,9)	3,7 (3,3)	15,4 (16,1)

Tableau A.17. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xNb₂O₅.

Echantillon	Composition théorique (% mol)					Composition théorique (expérimentale) (% mass)					
	AgI	Ag ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃	Bi ₂ O ₃	I (± 1)	Ag (± 1)	P (± 1)	Mo (± 1)	Bi (± 0,1)	O (± 1)
AgI- Ag ₅ P _{1,5} Mo _{1,5} - 2Bi ₂ O ₃	19,2	41,7	12,5	25,0	1,6	12,0 (13,1)	54,5 (53,9)	3,8 (3,8)	11,8 (11,8)	3,3 (2,5)	14,5 (15,0)

Tableau A.18. Compositions théoriques et expérimentales des frites du système AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-xBi₂O₃.

ANNEXE 4 : Figures complémentaires du Chapitre 2

1. Etude microstructurale des frittés

Les résultats d'observations MEB et d'analyses DRX des frittés des systèmes $\text{AgPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10-x}\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{AgPO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ sont présentés ci-dessous.

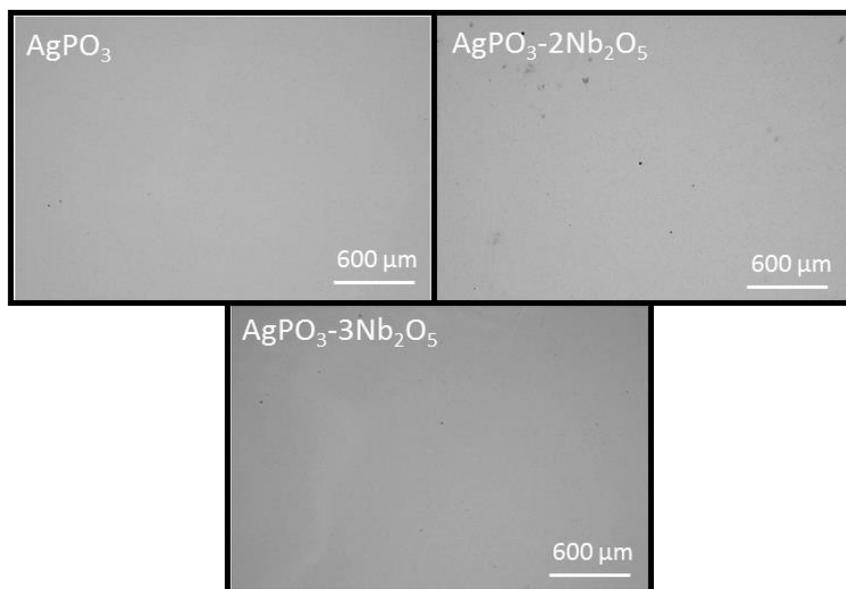


Figure A.16. Images MEB (mode BSE) des frittés du système $\text{AgPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

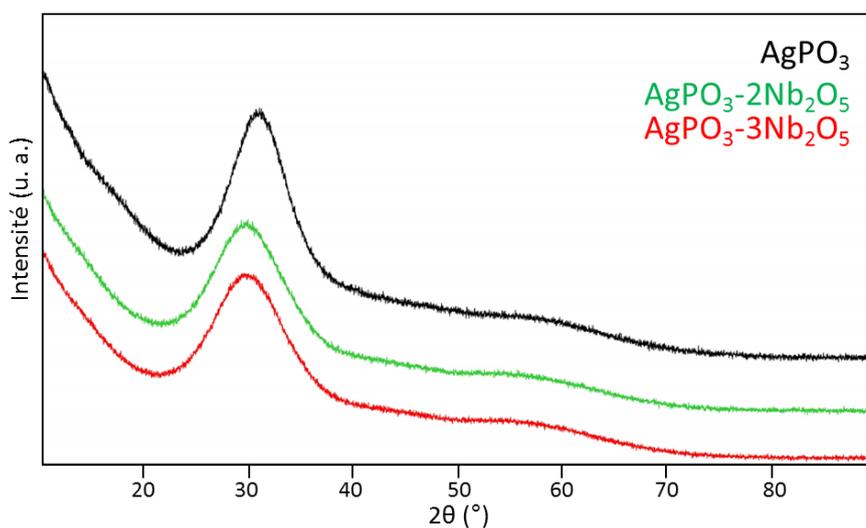


Figure A.17. Diffractogrammes des frittés du système $\text{AgPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

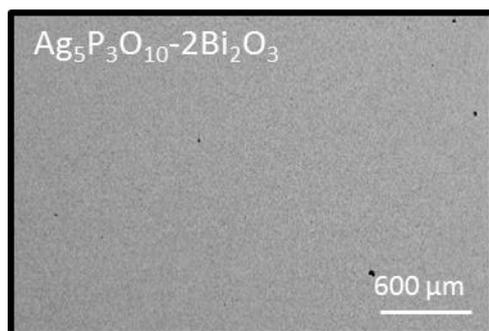


Figure A.18. Image MEB (mode BSE) de la fritte $Ag_5P_3O_{10}-2Bi_2O_3$.

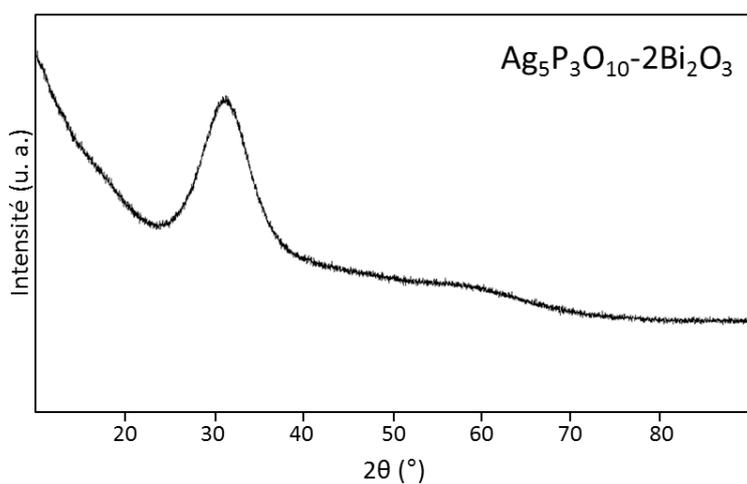


Figure A.19. Diffractogramme de la fritte $Ag_5P_3O_{10}-2Bi_2O_3$.

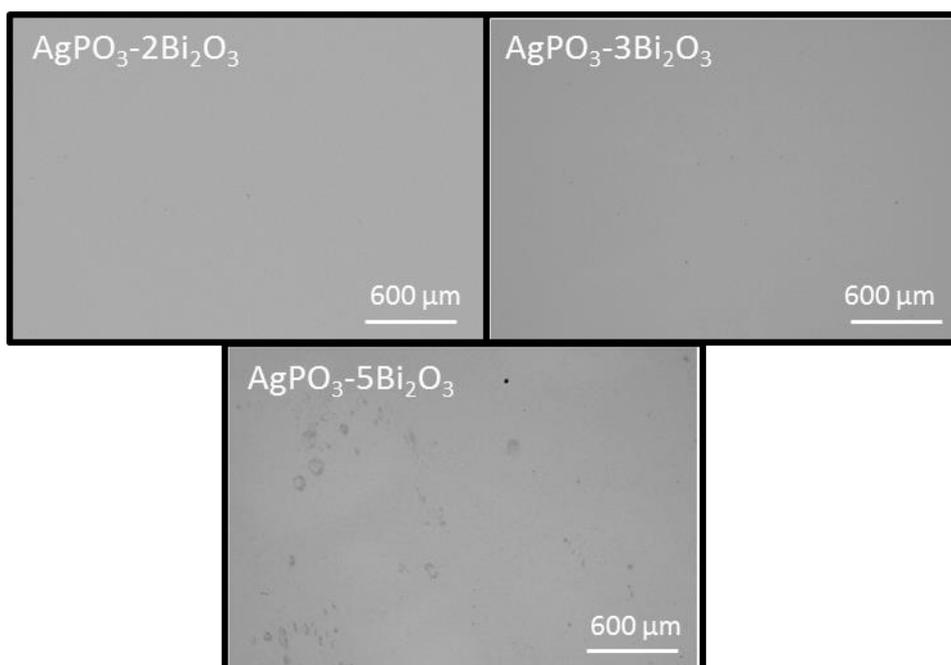


Figure A.20. Images MEB (mode BSE) des frites du système $AgPO_3-xBi_2O_3$.

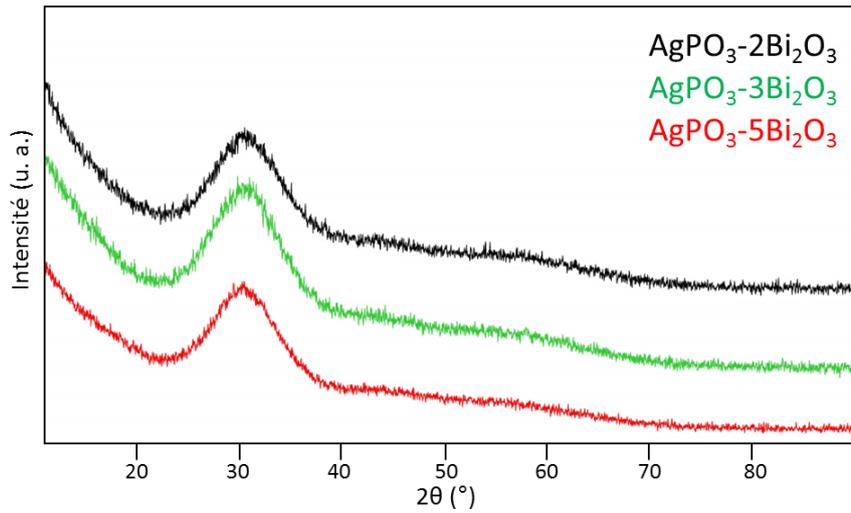


Figure A.21. Diffractogrammes des frites du système $\text{AgPO}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3$.

2. Identification des cristallisations observées dans le verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$

On présente Figure A.22 et Figure A.23 l'image MEB du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$ et la cartographie élémentaire des cristallisations présentes dans ce verre. Ces dernières apparaissent plus riches en bismuth et plus pauvres en argent et en iode que la matrice vitreuse environnante. Les résultats de la quantification EDS de ces cristallisations sont reportés dans le Tableau A.19. Ces derniers permettent de conclure qu'il s'agit bien de cristallisations de type BiPO_4 .

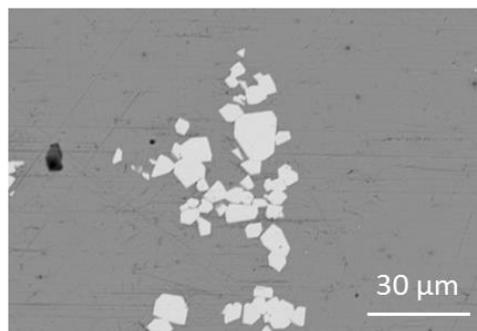


Figure A.22. Image MEB (mode BSE) du verre $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$.

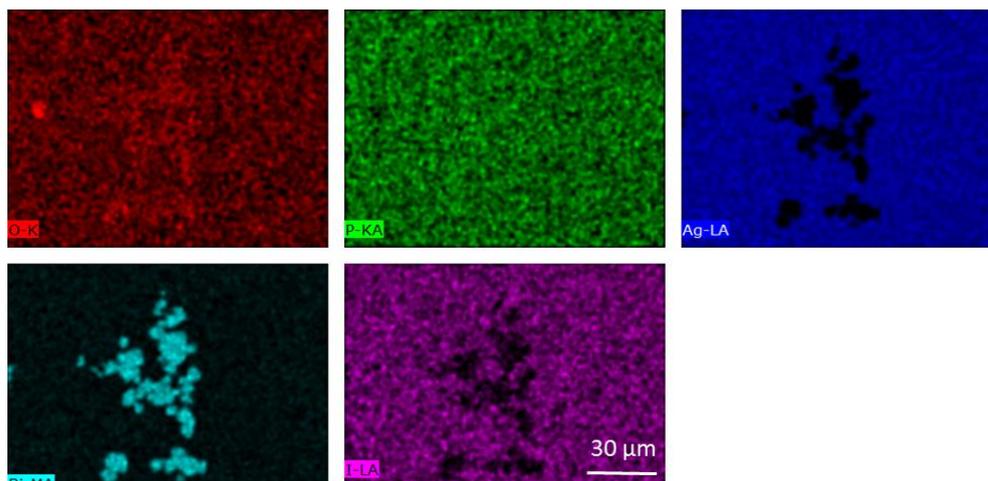


Figure A.23. Cartographie élémentaire des cristallisations observées dans le verre AgI-AgPO₃-5Bi₂O₃.

% at	Bi	O	P	Ag
Cristallisations	16,3	66,8	16,9	0
BiPO₄	16,66	66,66	16,66	0

Tableau A.19. Quantification (atomique) des cristallisations observées dans le verre AgI-AgPO₃-5Bi₂O₃.

ANNEXE 5 : Figures complémentaires du Chapitre 3

1. Suivi des tests de lixiviation

Les figures suivantes présentent les suivis des pertes de masses normalisées et du pH en solution des tests d'altération discutés dans le Chapitre 3.

a) Etude du régime d'altération initial

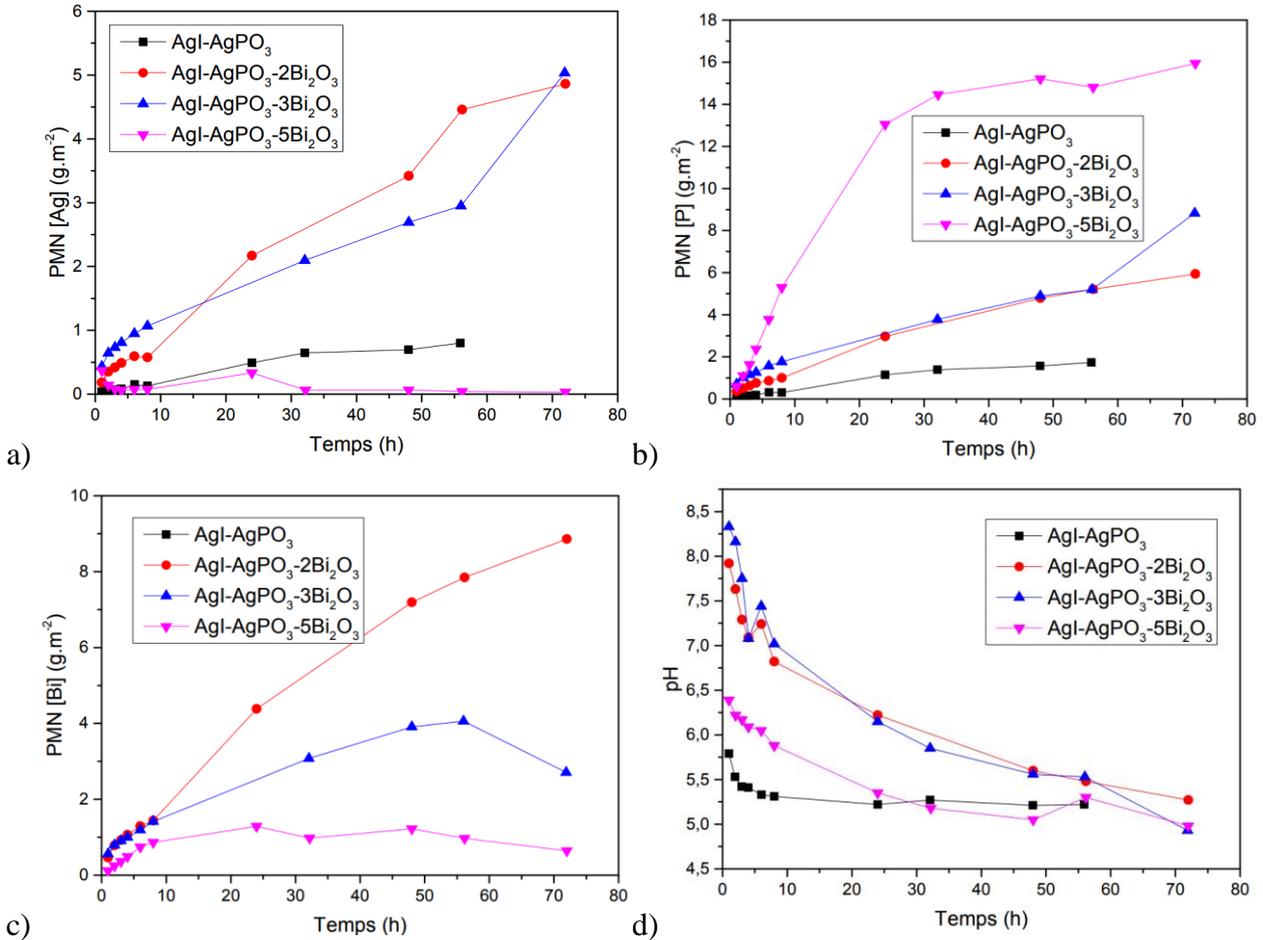


Figure A.24. Evolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et en bismuth (c), et évolution au cours du temps du pH (d) pour les verres du système $\text{AgI-AgPO}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3$, altérés en eau pure à 50 °C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

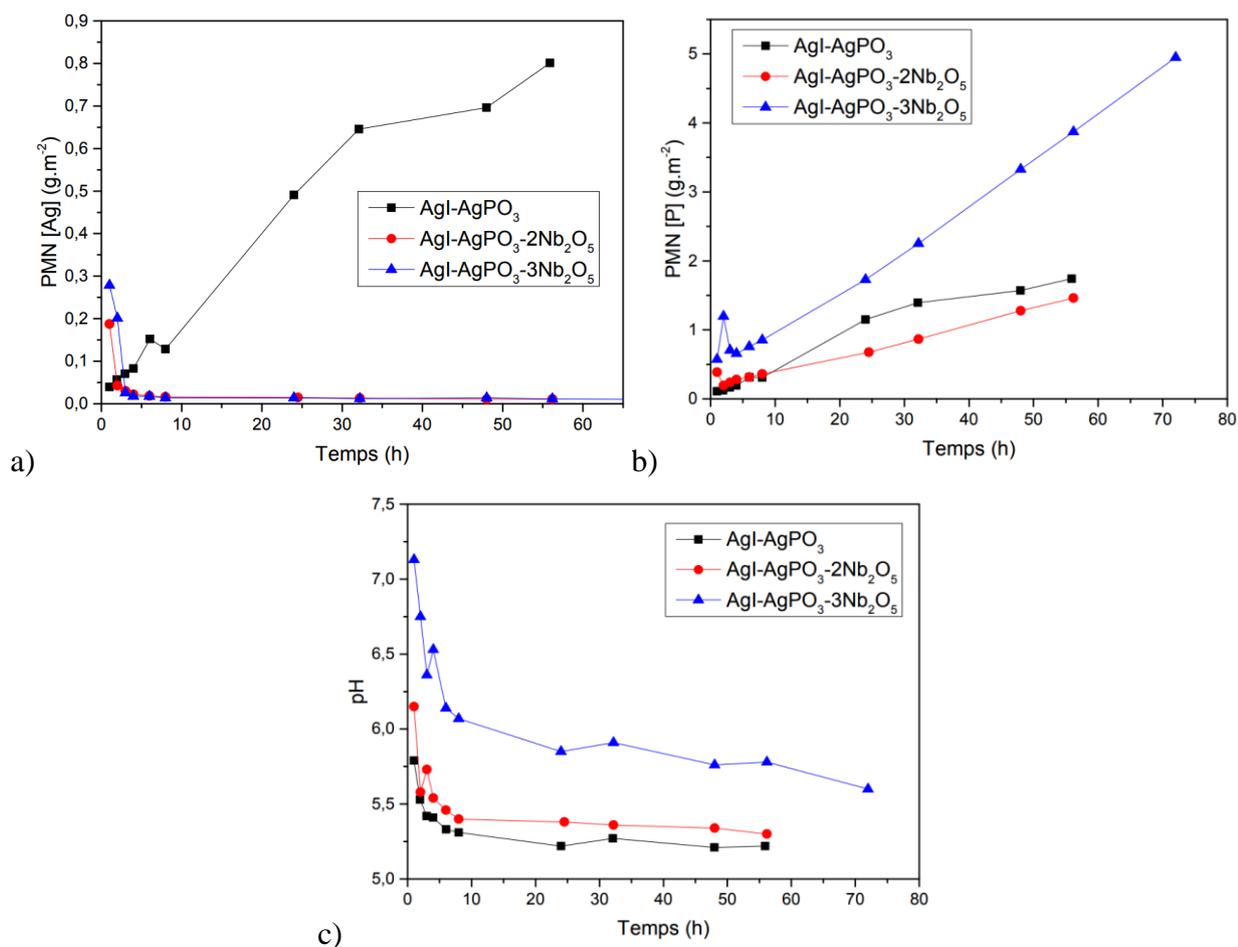


Figure A.25. Evolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et évolution au cours du temps du pH (c) pour les verres du système AgI-AgPO₃-xNb₂O₅, altérés en eau pure à 50 °C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

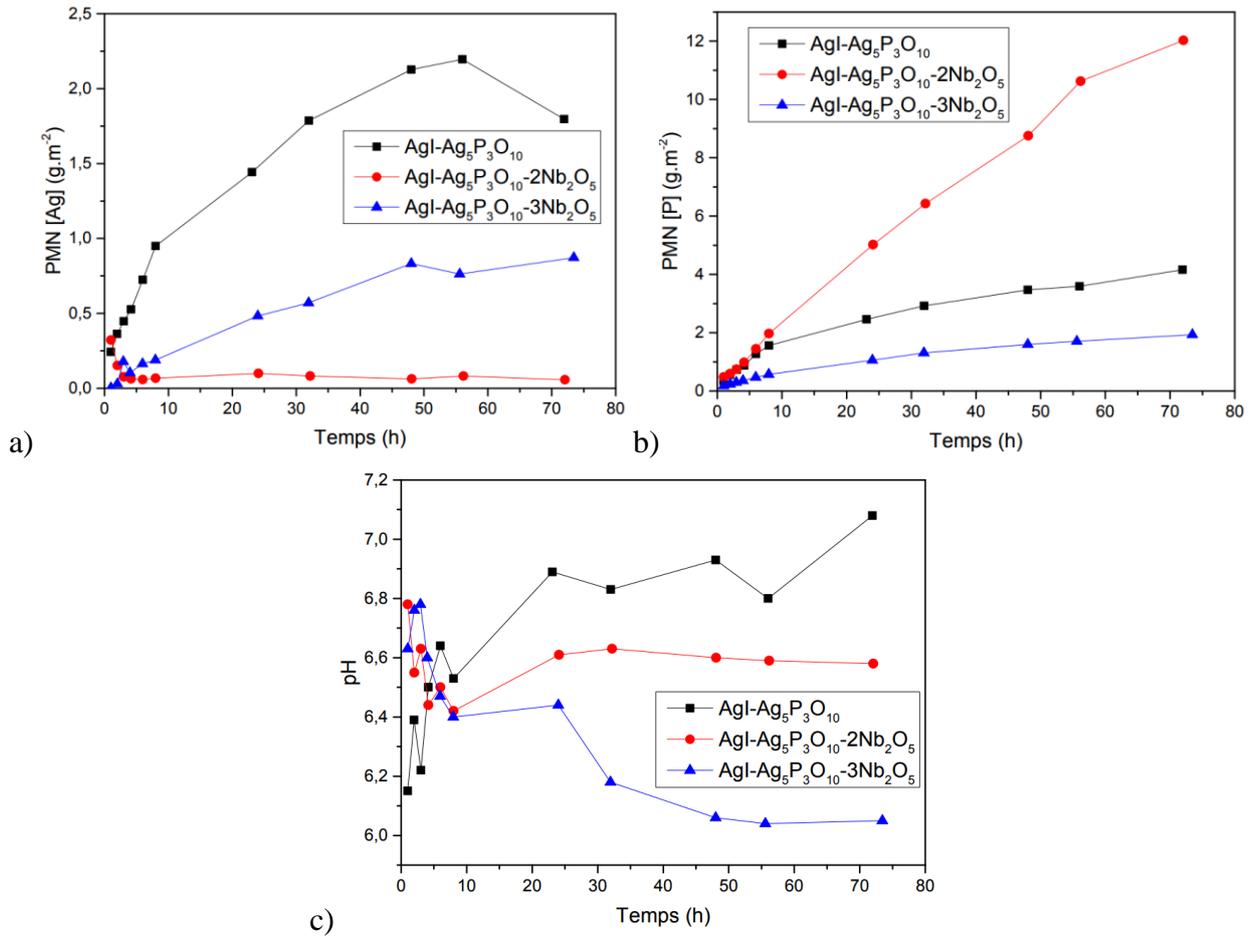


Figure A.26. Evolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et évolution au cours du temps du pH (c) pour les verres du système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau pure à 50 °C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

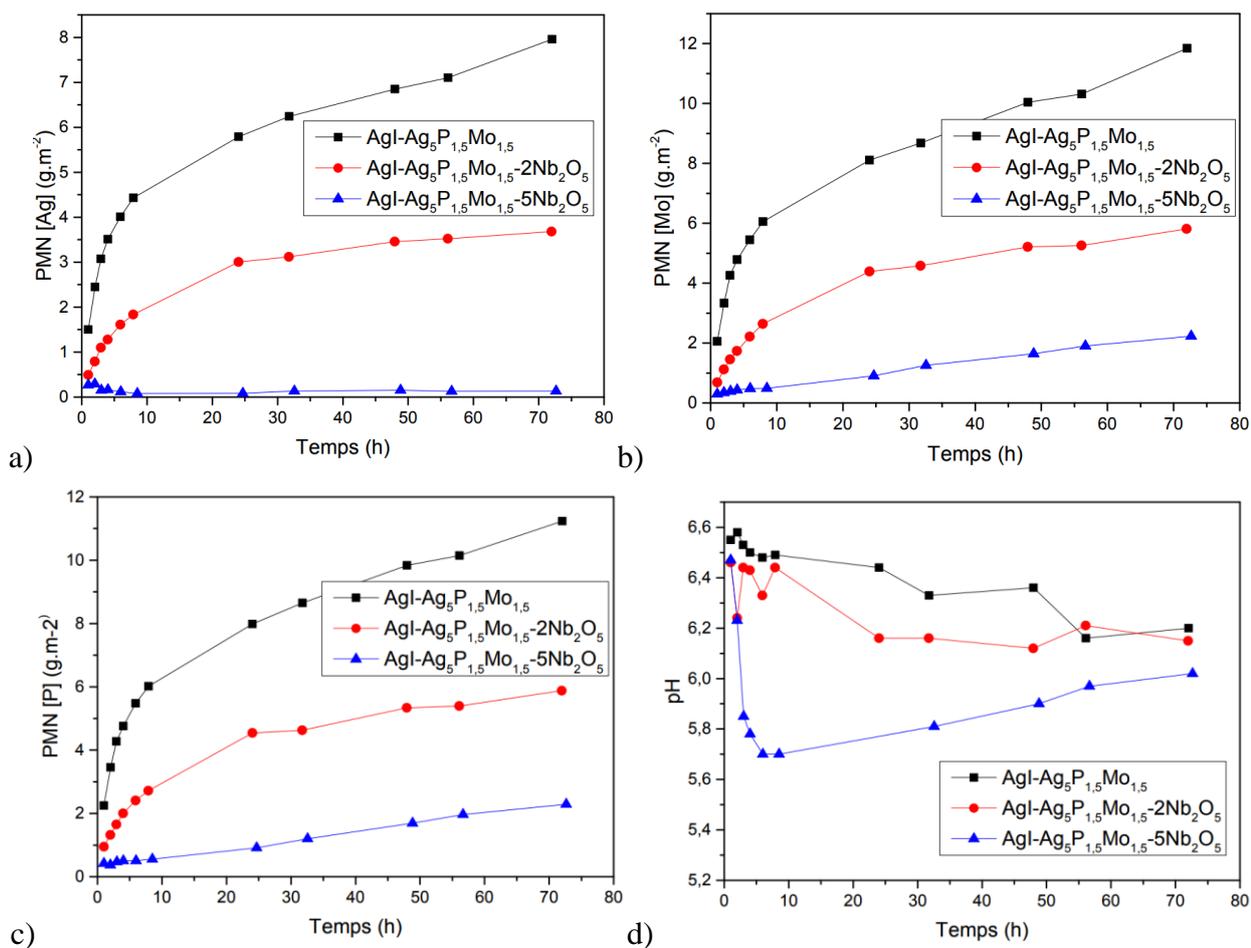


Figure A.27. Evolution au cours du temps des pertes de masses normalisées calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et évolution au cours du temps du pH (c) pour les verres du système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{1.5-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau pure à 50 °C pendant 3 jours ($S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

b) Etude de l'influence du milieu sur le régime d'altération résiduel

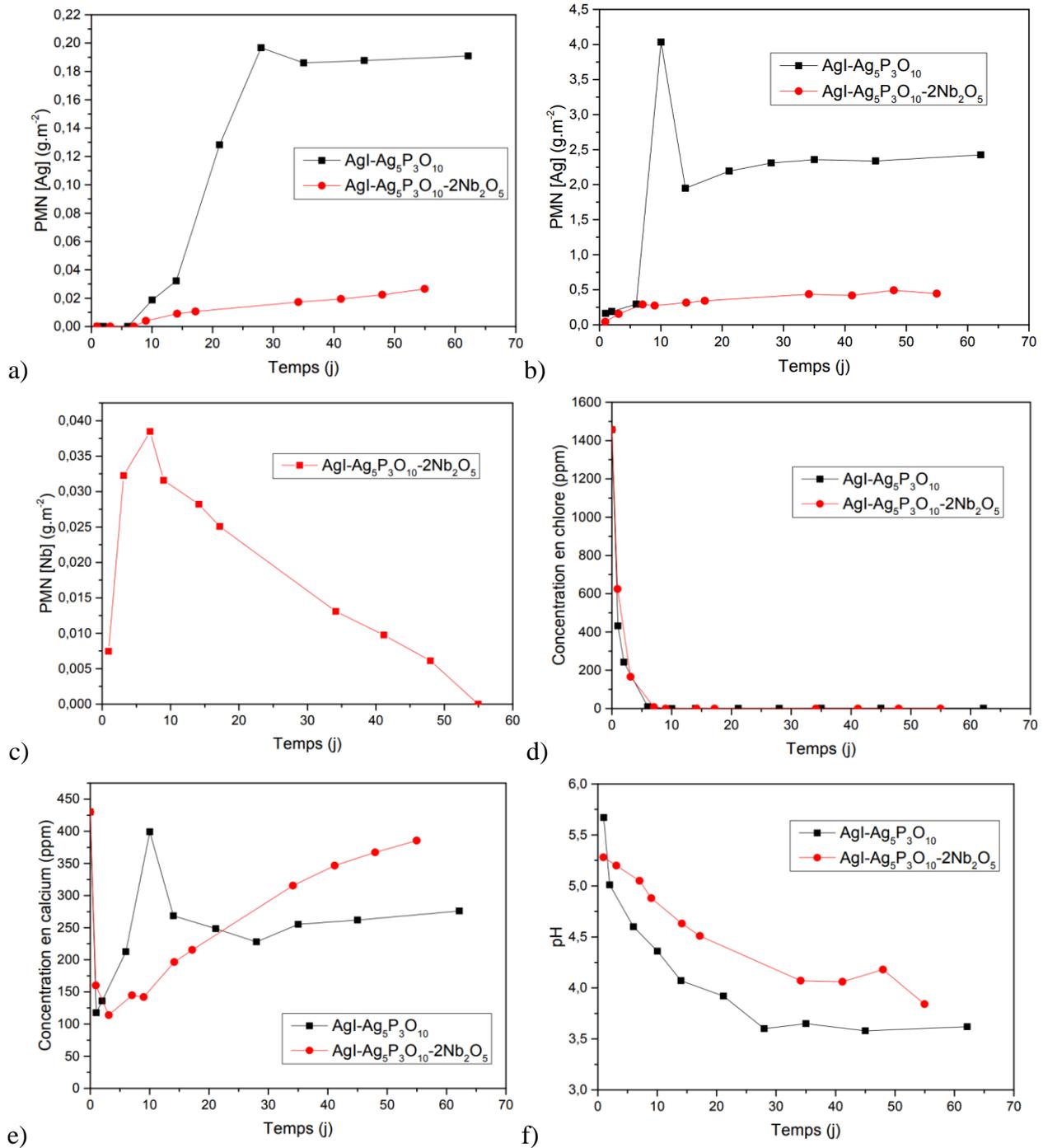


Figure A.28. Evolution des pertes de masses normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b) et en niobium (c), évolution de la concentration en chlore (d) et en calcium (e) en solution, et évolution du pH (f) au cours du temps des verres du système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau du CO_2 , à 50°C ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

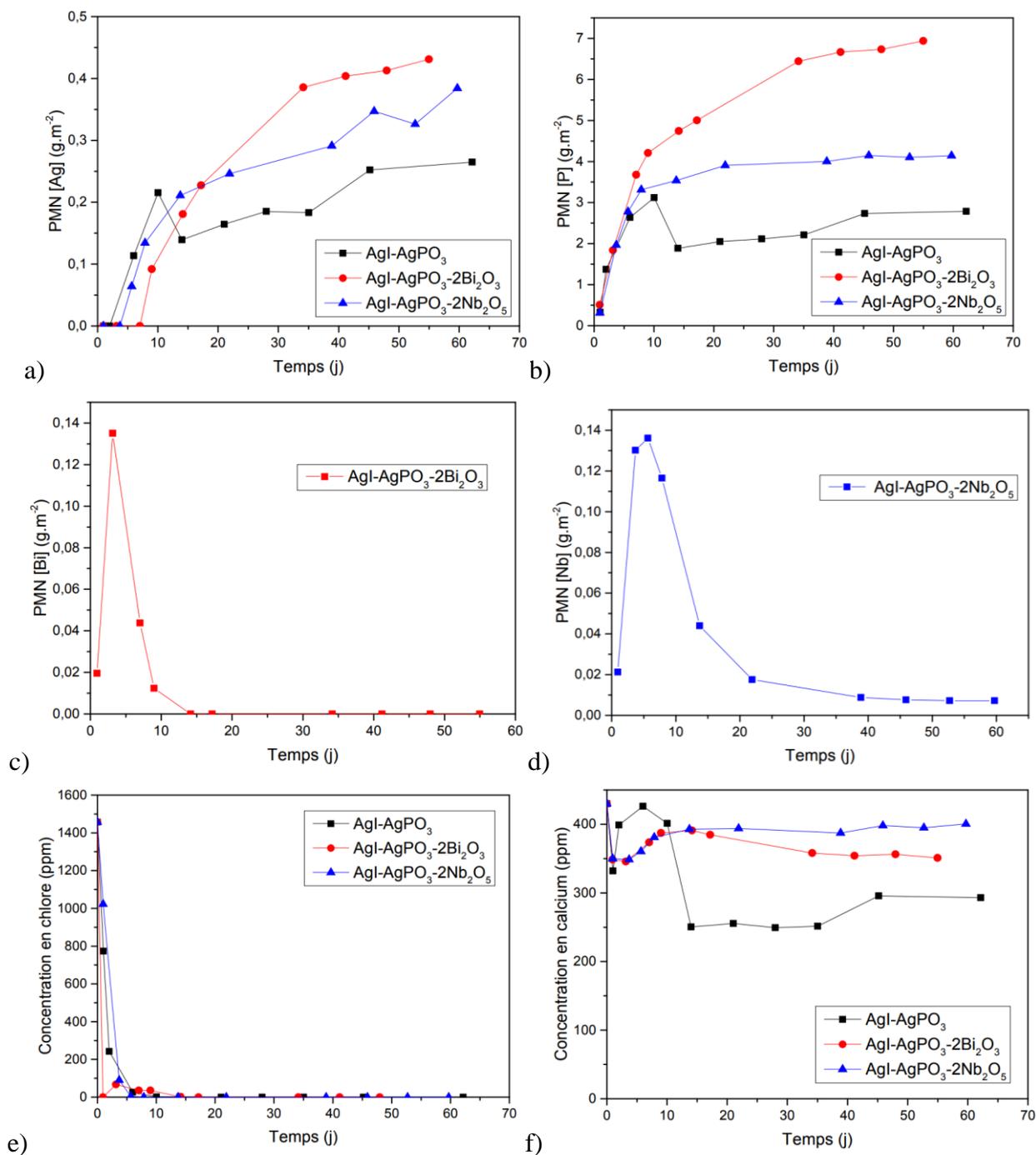


Figure A.29. Evolution des pertes de masses normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b), en bismuth (c) et en niobium (d), évolution de la concentration en chlore (e) et en calcium (f) en solution au cours du temps des verres du système AgI-AgPO₃, altérés en eau du CO₂, à 50 °C ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

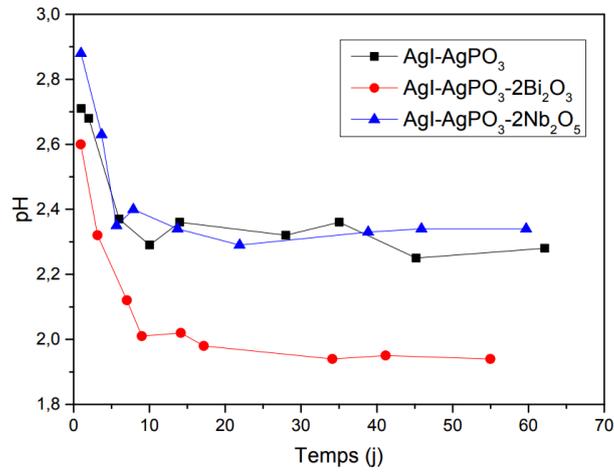


Figure A.30. Evolution du pH en solution au cours du temps pour les verres du système AgI-AgPO₃, altérés en eau du CO_x, à 50 °C (S/V = 80 cm⁻¹).

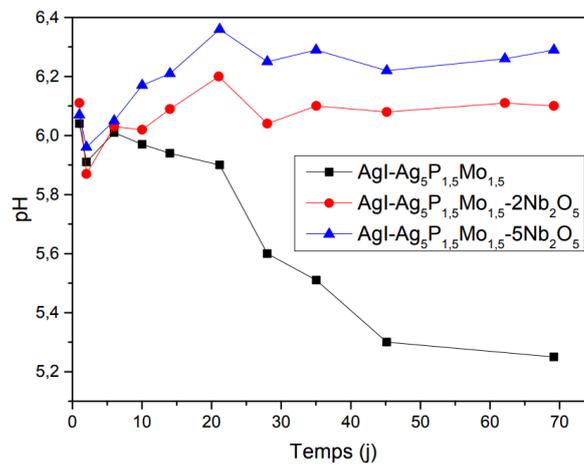


Figure A.31. Evolution du pH en solution au cours du temps pour les verres du système AgI-Ag₅P_{1.5}Mo_{1.5}-xNb₂O₅, altérés en eau du CO_x, à 50 °C, pendant 70 jours (S/V = 80 cm⁻¹).

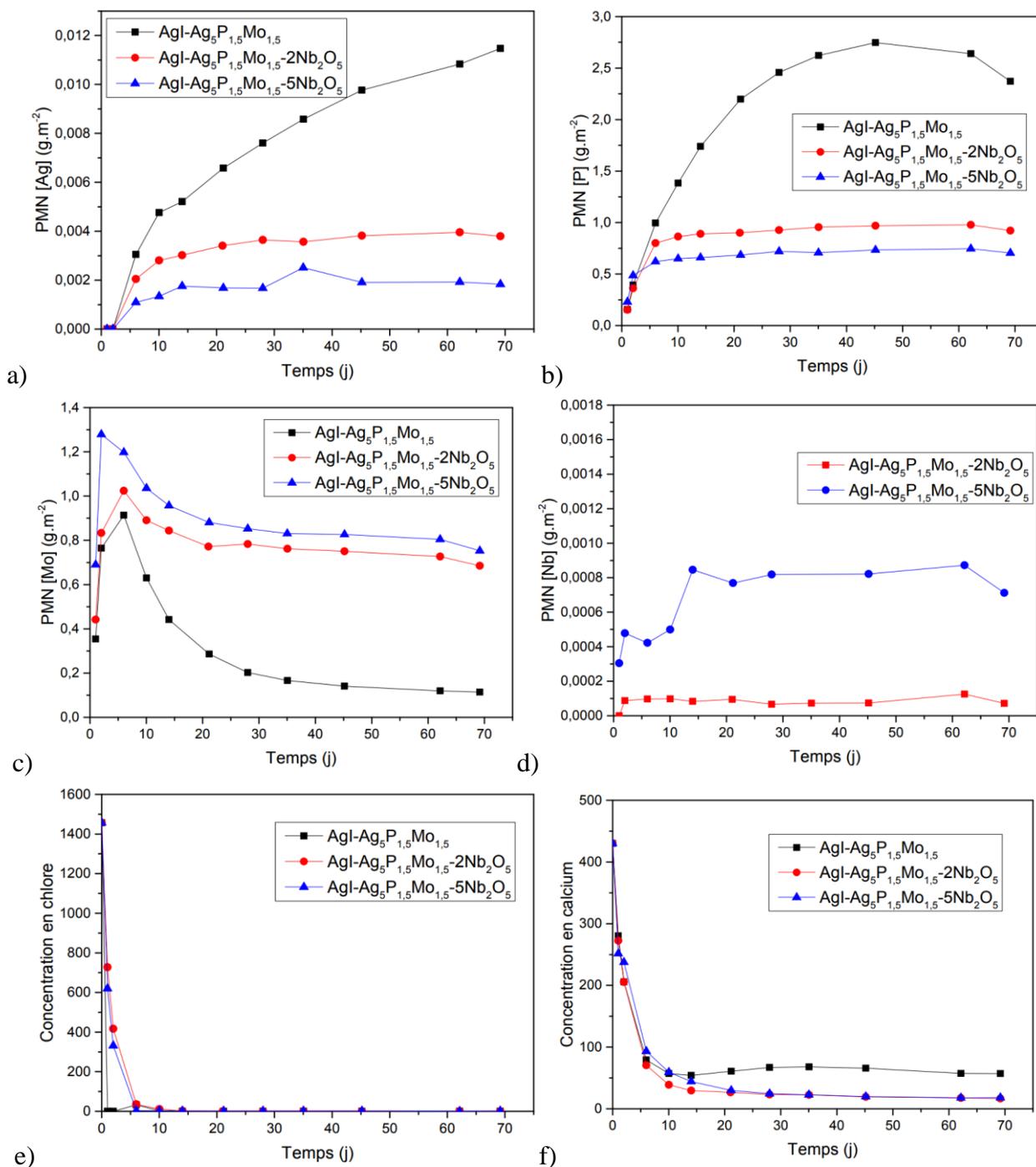


Figure A.32. Evolution des pertes de masses normalisées, calculées sur la base du relâchement en argent (a), en phosphore (b), en molybdène (c) et en niobium (d), évolution de la concentration en chlore (e) et en calcium (f) en solution au cours du temps des verres du système $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{1,5-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$, altérés en eau du CO_x , à 50°C , pendant 70 jours ($S/V = 80\text{ cm}^{-1}$).

2. Cartographies élémentaires

Les Figure A.33 et Figure A.34 présentent les cartographies élémentaires des verres AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5} et AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅ altérés en eau du CO_x, à 50 °C, pendant 70 jours.

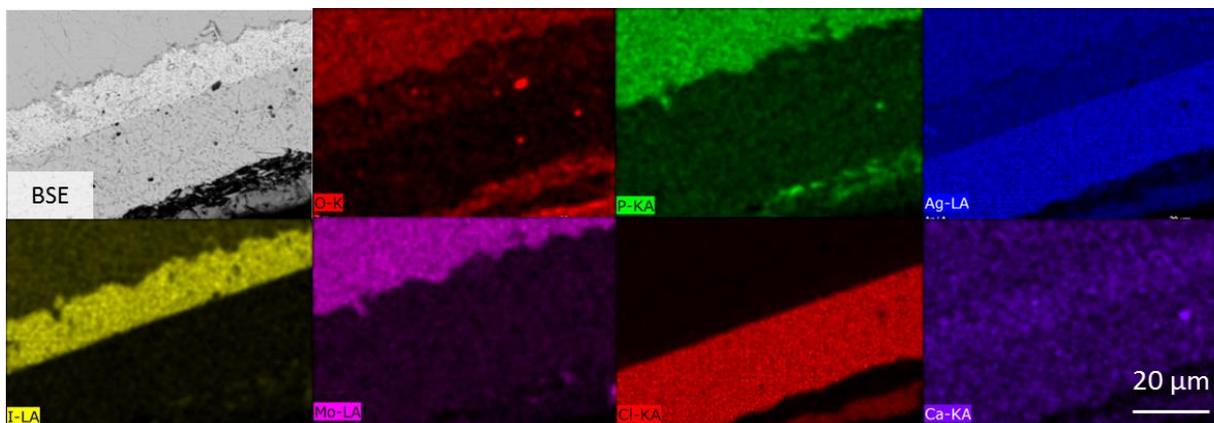


Figure A.33. Cartographie élémentaire du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}, altéré en eau du CO_x, à 50 °C, pendant 70 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

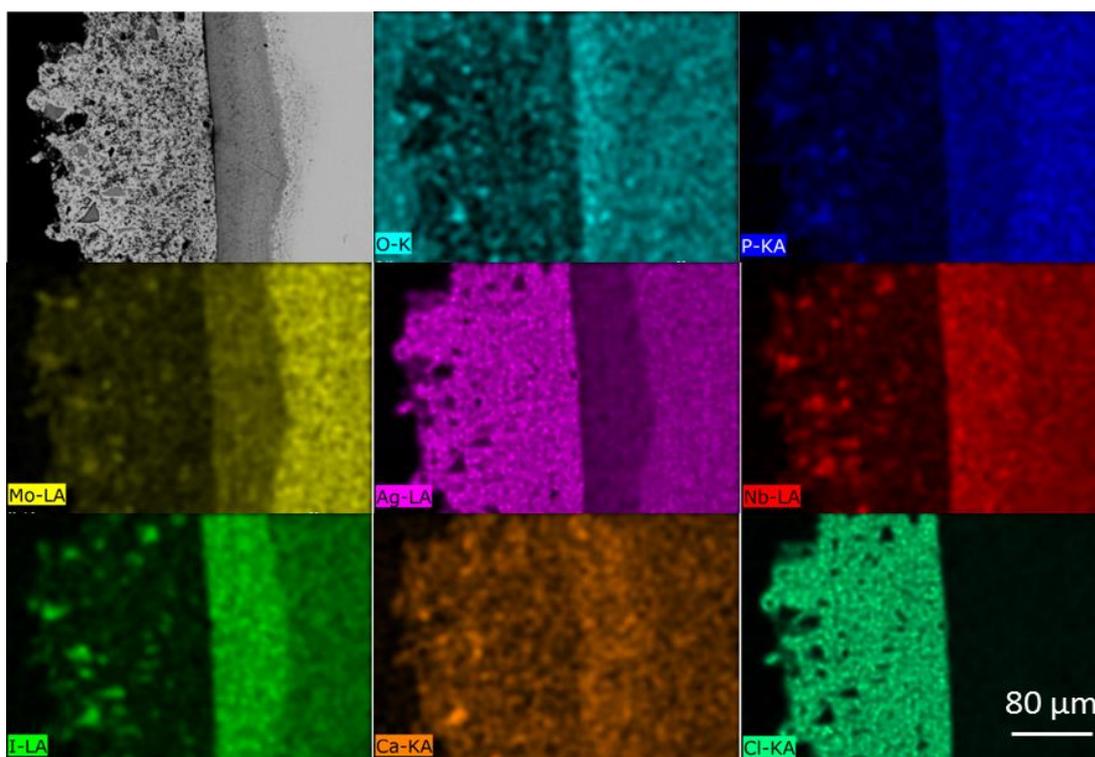


Figure A.34. Cartographie élémentaire du verre AgI-Ag₅P_{1,5}Mo_{1,5}-5Nb₂O₅, altéré en eau du CO_x, à 50 °C, pendant 70 jours ($S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$).

Résumé :

L'iode 129 fait partie des déchets radioactifs issus de l'industrie nucléaire. Compte tenu de sa forte volatilité et de son impact radiologique, il est actuellement géré par dilution isotopique. Dans le cadre de l'évaluation de scénarios de gestion alternatifs, les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de la faisabilité d'un conditionnement de l'iode au sein d'une matrice vitreuse, en vue d'un stockage en couche géologique profonde. Les verres de phosphates d'argent, permettant d'incorporer de fortes quantités d'iode et synthétisables à basse température, ont été choisis pour cette étude. Afin d'améliorer leur résistance à l'altération en milieu aqueux, ces derniers ont été réticulés par du niobium et du bismuth. Des verres phospho-molybdiques, réticulés au niobium, ont également été synthétisés. Les limites d'incorporation du niobium et du bismuth ont été déterminées pour une teneur en iode de 12 %_{mass.}, et sont comprises entre 1,6 %_{mol.} et 4,0 %_{mol.}, selon le rapport $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ et la teneur en MoO_3 considérés. Les études structurales montrent que l'introduction de ces agents de réticulation entraîne une augmentation significative du degré de polymérisation des verres considérés. Pour autant, les agents de réticulation ont peu d'effet sur les propriétés thermiques des verres purement phosphatiques à l'iode et sur leur résistance à l'altération en milieu aqueux. Les verres phospho-molybdiques à l'iode présentent cependant une augmentation de la température de transition vitreuse et une amélioration de durabilité chimique en eau pure. Pour un verre phospho-molybdique contenant 4,0 %_{mol.} en Nb_2O_5 , la vitesse d'altération à 50 °C diminue en effet d'un facteur 100 par rapport à un verre purement phosphatique non réticulé, avec en plus l'apparition d'un régime résiduel d'altération. Cette tendance n'est cependant pas vérifiée lorsque les tests de lixiviation sont réalisés dans une eau en équilibre avec l'argile.

Summary:

Iodine 129 is a radioactive waste coming from the nuclear industry. Due to its high volatility and its radiologic impact, it is currently handled by isotopic dilution. As a part of the assessment of alternative solutions, this work focuses on the study of the feasibility of iodine conditioning using a glass matrix aiming at a long-term storage in a geological repository. Silver phosphate glasses, which can incorporate high amounts of iodine and can be synthesized at low temperature, were chosen for this study. In order to increase their chemical durability, these glasses were crosslinked by niobium and bismuth oxides. Phospho-molybdenum glasses, crosslinked by niobium, were also synthesized. Niobium and bismuth incorporation limits were determined for an iodine amount of 12 wt% and range from 1.6 mol% to 4.0 mol%, depending on the $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio and the amount of MoO_3 . Structural investigations show that the introduction of those crosslinking reagents induces a significant increase of the polymerization degree of the glasses. Despite this higher connectivity, the two crosslinking reagents have a low

impact on the thermal properties of iodine-containing silver phosphate glasses, as well as on their resistance to alteration in aqueous medium. However, phospho-molybdenum glasses containing iodine and crosslinked by niobium display an increase of their glass transition temperature and of their chemical durability. Indeed, the alteration rate decreases from a factor 100 for a phospho-molybdenum glass containing 4.0 mol% of Nb_2O_5 in comparison to a pure phosphate glass, with the apparition of a residual alteration regime. In clay-equilibrated water, however, this tendency is not verified.