# THÈSE

Présentée à l'Université de Lille 1

Sciences et Technologies

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

*Spécialité* : **Molécules et Matière Condensée**

Soutenue publiquement

par

**Thomas LEMESLE**

le 1er Octobre 2013

# ETUDE DE MATRICES VITREUSES ALUMINOPHOSPHATES POUR LE CONDITIONNEMENT DE L'IODE RADIOACTIF

devant le **Jury** composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Dr. A. PRADEL | Institut Charles Gerhardt, Montpellier 2 | Présidente |
| Pr. L. MONTAGNE | UCCS, Lille 1 | Directeur de thèse |
| Pr. A. ABDELOUAS | SUBATECH, Nantes | Rapporteur |
| Pr. J. ROCHERULLE | Institut des Sciences chimiques, Rennes 1 | Rapporteur |
| Dr. F. O. MEAR | UCCS, Lille 1 | Examinateur |
| Dr. O. PINET | DTCD/SECM/LDMC, CEA Marcoule | Examinateur |
| Dr. L. CAMPAYO | DTCD/SECM/LDMC, CEA Marcoule | Examinateur |

*A mes parents, …*

# REMERCIEMENTS

*Trois ans c'est le temps qui s'est écoulé entre le début et la fin de ce travail. Après des doutes, des joies, des pleurs, j'ai réussi à en venir à bout. Je n'aurais, je pense, pas réussi cette thèse sans l'appui, l'encadrement et le soutien des nombreuses personnes qui m'ont entouré.*

*Je tiens tout d'abord à remercier le CEA qui m'a fait confiance en finançant la thèse mais également l'UCCS pour l'accueil dans ses locaux durant près d'un an et demi.*

*Je remercie plus particulièrement M. Lionel Montagne qui a dirigé ces travaux, pour son aide, ses conseils et son écoute qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.*

*A Marcoule, je tiens à remercier M. Olivier Pinet pour son accueil au sein du LDMC (Laboratoire d'étude et de Développement des Matrices de Conditionnement) et pour m'avoir permis l'accès aux nombreuses techniques de caractérisation.*

*Cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans le soutien de M. François O. Méar et de M. Lionel Campayo, qui m'ont tous deux, à leur manière permis d'évoluer dans le domaine de la recherche. Je ne saurais jamais les remercier assez pour leur investissement dans mon travail, leur écoute, leurs conseils avisés et surtout le temps passé que ce soit à m'orienter, ou corriger mes présentations écrites et orales qui ont été nombreuses au cours de ces trois ans. Ils m'ont permis de valoriser au mieux mon travail lors de congrès en France ou à l'étranger.*

*Je tiens également à remercier les membres de mon jury pour avoir accepté de lire, écouter et ainsi juger mon travail. Merci pour les remarques, conseils, et réflexions dont j'ai pu bénéficier qui permettront au sujet de se poursuivre à l'avenir. Je remercie notamment, Mme Annie Pradel pour avoir présidé mon jury ; Ms. Jean Rocherullé et Abdesselam Abdelouas, rapporteurs, de m'avoir apporté leur expertise sur les verres et sur l'altération.*

*J'adresse également mes sincères remerciements au personnel du LCLT (Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme) et plus particulièrement à M. Patrick Jollivet et M. Pierre Frugier pour m'avoir permis de mener à bien mes études de durabilité sur les verres de phosphates (eh oui ça change des silicates !!).*

*Je souhaite remercier l'ensemble du personnel du LDMC et de l'UCCS. Je pense notamment aux techniciens Bruno, Charlène, les deux Virginie, Chantale, Myriam, Thierry, Sylvain, Maxence, Laurence, Nora,…, et bien entendu Véronique*

*pour son aide précieuse lors de mon passage à l'UCCS mais également lors de mon éloignement à Marcoule. Merci également aux permanents des deux laboratoires qui m'ont transmis chacun leurs connaissances : les deux Isabelle, Théo, Nicolas, Hélène, Murielle, Sophie, Annabelle, Damien, Laurent, Edouard, Catherine, Muriel, Annick, Marie, Pascal, Houria, Greg, …. . A toutes ces personnes je souhaite ajouter Fabienne et Claudine, pour leur aide administrative, Romain et Myriam pour leur aide en matière de dosage des solutions. Je ne pourrais terminer ces remerciements professionnels sans y inclure l'équipe RMN et notamment Bertrand Doumert et Bertrand Revel qui m'ont fait découvrir leur technique et m'ont appris, avec patience, comment « dompter » un spectromètre.*

*Une aventure de 3 ans, un chemin de croix pour certain, ne s'accomplie pas sans la bonne humeur des collègues et amis. J'aimerais les remercier pour leur convivialité qui m'a permis d'arriver au sommet de la côte : Maxime, mon voisin de cloison, la bande du LP2C, Erik le belge, les Elodie, Hélène, Antoine, Simon, les Benjamin, Sarah, Léonard et Anthony, Laura, Amélie, Hassiba, Estelle ; mais également la bande des expatriés dans le sud, Ana pour les soirées barbecue, Anne-Lise, Guillaume pour son côté Corse bien prononcé et JF. Je ne peux boucler ces remerciements des collègues et amis sans citer ceux de Lille : Giuliano pour les soirées et son côté Italien, les thésards du deuxième (Rénald, Almaz, Flo', Clem', et Nathalie), notre indien Kuldeep pour ses moments de méditation et ses investissements matinaux à la bourse de Bombay, Aline, Esperanza et pour finir, Prashant pour les délires dans le bureau et son aide linguistique en anglais et ... en népalais, et Sandra (ou Sandrita), pour les délires, les chants le soir en broyant et son soutien à toute épreuve dans les moments de doutes.*

*Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes de mon entourage qui m'ont soutenu (sans forcément s'en rendre compte) durant ces 3 années de ma vie. Je pense notamment à mes parents, mes frères, Ian et Greg, ma sœur, Doris, mais également à Maryvonne et Jean. Je ne pourrais terminer ses remerciements sans citer une personne à laquelle je tiens énormément et qui m'a supporté sans faille dans mes moments de joie, de peine, de doute et sans qui, je pense, je n'en serais pas là. Cette personne même éloignée a réussi à faire en sorte, naturellement et sans s'en rendre compte, par son amour, ses conseils, son écoute attentive à ce que j'aille au bout de cette thèse. Je ne pourrai, je pense, jamais assez la remercier pour ce qu'elle a fait pour que j'en arrive là, merci à ma copine, merci mon Almode.*

# SOMMAIRE

**SOMMAIRE** 7

**INTRODUCTION** ..... 9

**CHAPITRE I : GESTION ET CONDITIONNEMENT DES DECHETS NUCLEAIRES : CAS DE L'IODE** ..... 11

**I. Généralités sur les déchets nucléaires** ..... 11

**II. L'iode et le cycle du combustible** ..... 20

**III. Vitrification de l'iode dans les verres de phosphate** ..... 38

**IV. Conclusion** ..... 47

**REFERENCES** ..... 48

**CHAPITRE II : ETUDES MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE DES MATRICES ISSUES DU SYSTEME AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$** ..... 53

**I. Mise au point d'une technique d'élaboration de verre permettant l'insertion conjointe d'alumine et d'iodure d'argent dans une matrice de phosphate d'argent** ..... 53

**II. Etudes macroscopique et microscopique des matériaux appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$** ..... 56

**III. Etudes macroscopique et microscopique des systèmes $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$** ..... 58

**IV. Etudes macroscopique et microscopique des matériaux du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$** ..... 63

**V. Conclusion** ..... 71

**REFERENCES** ..... 72

**CHAPITRE III : EVOLUTION STRUCTURALE DES VERRES DE PHOSPHATES D'ARGENT PAR INSERTION D'ALUMINE ET/OU D'IODE** ..... 73

**I. Etude structurale des verres appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$** ..... 73

**II. Etude structurale des verres du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$** ..... 77

**III. Etude structurale des verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$** ..... 90

**IV. Conclusion** ..... 116

**REFERENCES** ..... 118

**CHAPITRE IV : EVOLUTION DES PROPRIETES DES VERRES DE PHOSPHATES D'ARGENT PAR INSERTION D'ALUMINE ET D'IODE** ..... 121

**I. Etude des propriétés thermiques des verres appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$** ..... 121

**II. Etude des propriétés thermiques des verres du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$** ..... 123

**III. Etude des propriétés thermiques et de résistance à l'altération des verres appartenant au système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$** ..... 127

**IV. Conclusions** ..... 178

**REFERENCES** ..... 179

**CONCLUSION GENERALE ..... 181**
**ANNEXES 185**
**I. Densité des verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ ..... 185**
**II. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ..... 187**
**III. Analyse par microsonde électronique ..... 190**
**IV. Diffraction par Rayon X ..... 191**
**V. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ..... 192**
**VI. Spectroscopie EXAFS ..... 195**
**VII. Analyse DSC ..... 197**
**VIII. Tests de lixiviation ..... 198**
**IX. Mesure de surface spécifique BET ..... 208**
**REFERENCES ..... 210**
**LISTE DES FIGURES ..... 211**
**LISTE DES TABLEAUX ..... 218**

# INTRODUCTION

L'iode 129 est un produit de fission de moyenne activité à vie longue (période de 15,6 millions d'années) généré lors des réactions de fission de l'uranium 235 et du plutonium 239 au cours de la production d'électricité d'origine nucléaire. Il représente environ quatre cinquièmes de l'inventaire isotopique en iode. En l'absence de séparation isotopique, c'est l'intégralité de l'iode qui requiert ainsi un mode de gestion adapté. En France, cet iode est géré à ce jour par dilution isotopique dans le milieu marin (diminution de l'activité globale en raison de la présence d'iode 127, stable, dans ce biotope). Ceci représente un rejet annuel d'environ 250 kg. Des recherches sont menées sur des modes de gestion alternatifs de l'iode, en particulier, la possibilité d'un stockage en couche géologique profonde est étudiée. Pour cela, un conditionnement de l'élément sous une forme solide, chimiquement inerte, doit être envisagé.

En raison d'une instabilité en température commune aux composés solides à base d'iode, source de volatilisation potentielle, le développement d'une matrice spécifique requiert une élaboration à une température inférieure à 650-700°C. Son acceptation ultérieure sur un site de stockage destiné à recevoir aussi bien des déchets de haute activité que de moyenne activité pourrait, en outre, selon les stratégies de disposition des colis au sein des alvéoles de stockage, nécessiter une stabilité thermique des matrices de conditionnement de l'iode jusqu'à 100°C. Afin de prévenir la dissémination des radionucléides au contact de l'eau, il serait également nécessaire de pouvoir garantir une vitesse d'altération de cette matrice la plus faible possible. Cette dernière caractéristique est renforcée par le fait que l'iode est un élément très mobile dans les couches géologiques et que celles-ci ne contribuent alors que faiblement au retard à la dissémination. Notons également que pour minimiser le volume de déchet, il serait souhaitable de disposer d'une matrice à haut taux d'incorporation en iode, typiquement supérieur à 5 % massique.

C'est dans ce contexte du développement d'une matrice de conditionnement spécifique de l'iode que se situe ce travail de thèse.

Dans la littérature, un grand nombre d'études sont référencées dans ce domaine que nous présenterons dans la partie bibliographie de ce mémoire. Cependant, peu de matériaux satisfont à l'ensemble des critères précédemment énoncés. Deux d'entre eux se distinguent néanmoins. Premièrement des matrices céramiques vanado-plombeuses de structure apatitique contenant un taux en iode à hauteur de 8 % massique et une durabilité équivalente à celle du verre de référence pour les déchets de haute activité. Cependant ce type de conditionnement implique la mise en œuvre d'un procédé d'élaboration difficile à industrialiser car il s'agit d'un procédé de frittage sous pression. Deuxièmement des matrices vitreuses de composition $3AgI\text{-}Ag_4P_2O_7$ élaborées à basse température avec un fort taux en iode. Cependant, cette composition possède une faible température de transition vitreuse (55°C), qui rend par conséquent le stockage de ce type de matrice difficile en raison de sa faible stabilité thermique. L'amélioration des propriétés thermiques et chimiques de ce type de verre est néanmoins envisageable et constitue l'objet de ce travail de thèse. Ainsi, il est bien connu que l'ajout d'un agent réticulant comme $Fe_2O_3$ ou $Al_2O_3$ dans les verres de phosphate permet d'augmenter significativement la température de transition vitreuse des matériaux et d'obtenir une durabilité équivalente à celle d'un verre de borosilicate utilisé classiquement pour le conditionnement des déchets de haute activité. Il serait donc en principe possible d'obtenir des verres à forte teneur en iode et présentant une bonne stabilité thermique et durabilité chimique. Néanmoins, la réticulation induit une augmentation de la température d'élaboration

du verre, ce qui provoque une forte volatilisation de l'iode. Notre stratégie a donc consisté à rechercher un compromis pour élaborer des verres à haute teneur en iode et présentant un optimum pour les propriétés thermiques et de durabilité.

Notre étude a consisté à définir une formulation de verre de phosphate d'argent homogène contenant 1 – 1,2 $g.cm^{-3}$ d'iode (environ 20 % massique), sans volatilisation lors de l'élaboration, caractérisé par une température de transition vitreuse supérieure à 100°C et une durabilité chimique, la plus élevée possible. La stratégie de recherche s'est articulée autour de quatre points successivement abordés dans les chapitres suivants.

Le chapitre 1, est dédié à un état de l'art sur le conditionnement de l'iode dans différentes matrices avec un accent mis sur le cas des verres de phosphate. Nous présenterons particulièrement le système vitreux que nous avons retenu, soit le quaternaire $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$.

Dans le chapitre 2, l'élaboration des matériaux est décrite. Nous détaillons le protocole permettant d'incorporer à la fois l'alumine et l'iodure d'argent, sans volatilisation notable de l'iode. Les limites du domaine de vitrification sont également discutées. Pour cela, les compositions ont été analysées macroscopiquement et microscopiquement afin d'extraire le domaine de composition permettant l'obtention d'un verre homogène (i.e., exempt de cristallisations). Le cœur de notre stratégie a consisté à caractériser finement la structure de nos matériaux afin de comprendre leurs limites.

Le chapitre 3 présente une étude structurale exhaustive de chaque composition afin de préciser le lien entre la composition et l'organisation à l'échelle locale du matériau. Le rôle du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ (domaine de variation entre 1 et 3), du taux en aluminium (jusqu'à 5 % molaire) et du taux en iode (jusqu'à 1 – 1,2 $g.cm^{-3}$) a été investigué. Les modifications structurales ont été analysées par RMN 1D et 2D ainsi que par EXAFS au seuil $L_{III}$ de l'iode.

Le chapitre 4 développe les effets de la composition (et donc de la structure) sur les propriétés thermiques et la résistance à l'altération de nos matériaux. La confrontation de ces caractéristiques a pour but d'extraire, in fine, une composition répondant au cahier des charges. Au-delà, il s'agit de proposer une approche multi-échelle pour le développement de ce type de matrice permettant de relier des modifications locales induites par la composition à des évolutions des propriétés macroscopiques d'usage.

La conclusion de ce mémoire résumera nos principaux résultats, à partir desquels nous tenterons de proposer quelques perspectives pour prolonger nos travaux.

# CHAPITRE I : GESTION ET CONDITIONNEMENT DES DECHETS NUCLEAIRES : CAS DE L'IODE

## I. Généralités sur les déchets nucléaires

La France a fait le choix de retraiter son combustible usé afin de minimiser le volume de déchets radiotoxiques produits par son parc électrogène. Ce retraitement se déroule à l'usine de La Hague. Il a pour but de séparer l'uranium et le plutonium, qui seront réutilisés pour de nouveaux combustibles comme le MOx (Mixed Oxyde fuel), des actinides mineurs et des produits de fission qui, eux, sont non valorisables et par conséquent destinés à un conditionnement.

### 1. Définition et classification

#### *1.1 Définition*

L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) [*IAE 03*], a qualifié de déchet radioactif au sens juridique et réglementaire, « […] un matériel sous forme gazeuse, liquide ou solide pour lequel aucune utilisation est prévue et qui contient ou est contaminé par des radionucléides à des concentrations ou des activités supérieures au niveau de libération établi par l'organisme de réglementation. Il devrait être reconnu que cette définition est purement à des fins réglementaires et que le matériel avec des concentrations d'activité égales ou inférieures à des seuils de libération, est radioactif d'un point de vue physique - bien que les risques radiologiques associés soient considérés comme négligeables […]. »

#### *1.2 Classification*

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

- L'activité de l'élément par unité de masse est le nombre moyen de transformations nucléaires spontanées par seconde, par unité de masse. L'unité usuelle est le Becquerel par gramme (Bq/g) mais peut aussi être le Curie par gramme (Ci/g). Il est à noter que 1 Ci = 3,7 x $10^{10}$ Bq.
- La période de décroissance radioactive est le temps requis pour que l'activité d'un radionucléide diminue de moitié par un processus de désintégration radioactive.
- La catégorie d'émission (α, β, γ ou neutronique) :
    - Emission α : correspond à l'émission d'un noyau d'hélium (particule α) lors de la désintégration radioactive. Elle peut être décrite comme suit :

$$^{A}_{Z}N \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}N' + {}^{4}_{2}He$$

    - Emission β : correspond à l'émission d'un positon et d'un neutrino dans le cas de l'émission $\beta^+$ ou d'un électron et d'un antineutrino dans le cas de l'émission $\beta^-$.

$$(\beta^+) : {}^{A}_{Z}N \rightarrow {}^{A}_{Z-1}N' + {}^{0}_{1}e^{+} + \nu_e$$

$$(\beta^-) : {}^{A}_{Z}N \rightarrow {}^{A}_{Z+1}N' + {}^{0}_{-1}e^{-} + \nu_e$$

Le mode de désintégration $\beta^+$ ou $\beta^-$ dépend de la position de l'isotope par rapport à la courbe des isotopes stables (Figure 1). Tous les isotopes radioactifs se désintègrent pour former *in fine* un isotope stable.

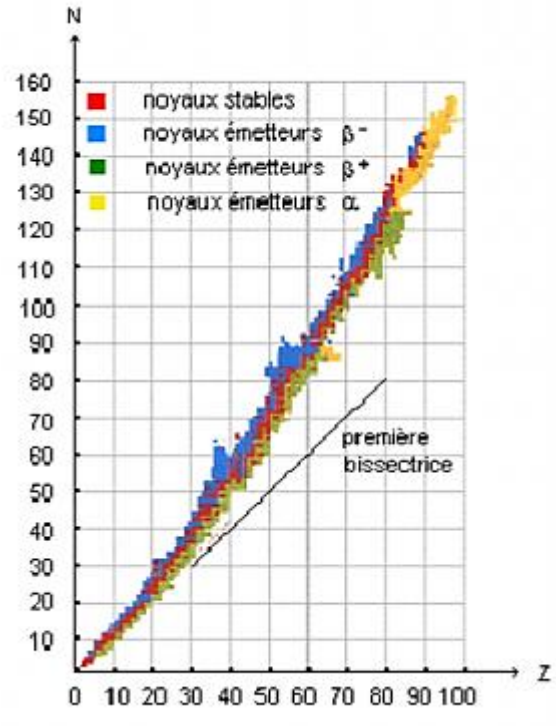



*Figure 1 : Diagramme de Segré : vallée de stabilité des éléments.*

- Capture électronique : afin d'atteindre un état stable, outre les émissions β, le noyau peut capturer un électron $({}^{0}_{-1}e^{-})$ du cortège électronique (généralement de la couche K) et émettre un neutrino $(\nu_e)$ suivant l'équation :

$$ {}^{A}_{Z}N + {}^{0}_{-1}e^{-} \rightarrow {}^{A}_{Z-1}N' + \nu_e$$

- Emission γ : correspond à l'émission d'un rayonnement électromagnétique qui suit une désintégration α, β ou une capture électronique. Elle permet au noyau d'atteindre un état plus stable par émission d'un ou plusieurs photons γ.

Par ailleurs, lors des désintégrations nucléaires, outre les émissions d'ondes électromagnétiques ou de particules, il se crée une émission thermique, plus ou moins importante suivant l'énergie dégagée.

Sur la base de la réflexion engagée par l'AIEA, les différentes caractéristiques précédemment citées ont mené l'Autorité de Sûreté Nucléaire (A.S.N.), chargée de contribuer à l'élaboration de la réglementation en matière de nucléaire en France, à classer les déchets selon leur activité. L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (A.N.D.R.A.), en charge de gérer la fin de vie des déchets, a, pour sa part, subdivisé ceux-ci en deux sous-catégories selon la période de décroissance radioactive : déchets à vie longue et déchets à vie courte. Les déchets nucléaires sont donc au final partagés en cinq catégories distinctes [*AND 12*] :

- Déchets de haute activité (HA) *[activité supérieure à 1 TBq/kg]*

Ils contiennent des produits de fission (ex : césium 134) et des actinides mineurs (ex : curium 244). Ils représentent l'essentiel de la radioactivité des déchets nucléaires (96 %) mais seulement une faible partie du volume total produit (0,2 %). Implicitement, ils sont considérés comme à vie longue (présence systématique d'isotopes de période de décroissance supérieure à 30 ans).

- Déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) *[activité entre 1 GBq/kg et 1 TBq/kg et période supérieure à 31 ans]*

Ce sont majoritairement des déchets issus des structures entourant le combustible usé ainsi que des effluents (liquides ou gazeux) issus du fonctionnement des installations. Les déchets MA-VL sont constitués de produits de fission comme l'iode 129 ou le carbone 14. La totalité des déchets de moyenne activité à vie longue représente 4 % de la radioactivité des déchets nucléaires, ce qui représente 3 % du volume produit.

- Déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) *[activité entre 100 kBq/kg et 1 GBq/kg et période inférieure à 31 ans]*

Les déchets à vie courte sont caractérisés par une période radioactive n'excédant pas 31 ans. La catégorie des déchets FMA-VC est composée de certaines sources radioactives comme le cobalt 60 ou le césium 137 mais aussi de déchets liés au fonctionnement propre des installations nucléaires ainsi que de ceux liés à la maintenance et au démantèlement des centrales (ex : gants, outils, …). Ceux-ci représentent à ce jour seulement 0,02 % de la radioactivité totale mais la majorité du volume des déchets nucléaires, soit environ 63 %.

- Déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) *[activité entre 100 kBq/kg et 100 MBq/kg et période supérieure à 31 ans]*

Ils se composent essentiellement de déchets radifères (à base de radium), de graphite, d'objets radioactifs, de certaines sources scellées usagées ainsi que de certains déchets bitumés. Ils représentent environ 0,01 % de la radioactivité et 7 % du volume total produit.

- Déchets de très faible activité (TFA) *[activité inférieure à 100 kBq/kg]*

Les déchets TFA sont essentiellement des déchets solides. Ils proviennent en particulier du démantèlement des installations nucléaires ou d'industries utilisant des matériaux naturellement radioactifs. Selon l'A.N.D.R.A., les déchets TFA, contribuent de façon négligeable au bilan radioactif des déchets (<0,01 %) mais représente près de 27 % du volume total.

Les déchets radioactifs représentent 2 kg par an et par habitant (près de 800 $cm^3$) contre 390 kg pour les déchets ménagers et 2500 kg pour les déchets industriels [*AND 12*]. La figure 2 rappelle leur répartition en volume et en activité.

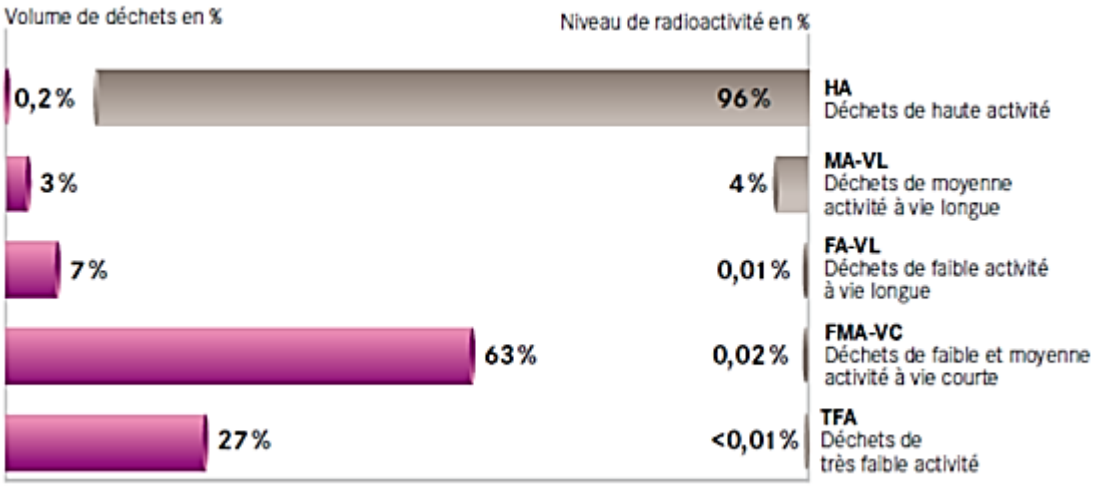



*Figure 2 : Répartition des déchets nucléaires par catégorie en termes de volume et de niveau de radioactivité émis en 2010 [AND 12].*

# 2. Gestion des déchets nucléaires

## *2.1 La gestion actuelle des déchets nucléaires*

Les déchets nucléaires ne se limitent pas aux produits de fission issus du combustible usé. Ils proviennent également de toute matière (à l'état solide ou liquide) contenant ou ayant été en contact avec des éléments radioactifs (contamination, activation, …). C'est pourquoi, afin de mieux gérer les déchets nucléaires, il est nécessaire de connaître la nature des isotopes qui les constituent (activité, pouvoir thermogène, période), leur proportion mais aussi leur affinité du point vue de l'environnement (mobilité dans le sol, dans l'eau, volatilité, …).

### *2.1.1 Nature des déchets et mode de gestion*

Les déchets solides, constitués d'accessoires de manipulations (gants, masques, papiers, ...) de produits technologiques (gaines, câbles, …) ou tout simplement de matériaux ayant été à proximité d'une enceinte nucléaire (bétons, armatures en fer, …), sont, selon leurs activités radioactives, incinérés ou compactés puis enrobés dans des liants hydrauliques ou organiques (respectivement cimentaires ou bitumineux) afin de les conditionner. Les déchets liquides peuvent être, soit des boues issues des stations de traitement des effluents liquides des laboratoires de recherche, soit des effluents liquides issus du retraitement du combustible usé. Les boues étant considérées de faible, voire de très faible, activité, elles sont gérées comme les déchets solides, c'est-à-dire conditionnées par enrobage par des liants hydrauliques. Concernant les autres liquides, ceux-ci étant composés d'isotopes radioactifs de moyenne et haute activité (produits de fission et actinides mineurs), la procédure de gestion adoptée est leur vitrification dans des verres de borosilicates. La gestion des déchets de haute activité est détaillée plus largement dans le paragraphe 2.1.2.

### *2.1.2 Cas particulier des déchets de haute activité*

Les déchets de haute activité sont, en France, conditionnés dans des verres borosilicatés nommés R7T7 produits dans l'usine AREVA de La Hague. Ce verre (venant du nom des deux ateliers R7 et T7), est composé d'une trentaine d'oxydes et a été formulé afin de confiner les déchets ultimes issus du retraitement du combustible usé, après entreposage en piscine et retraitement par le procédé

PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction). La chimie de sa matrice permet de confiner les produits de fission, les platinoïdes et les actinides mineurs. Le tableau 1 donne la composition massique en oxydes d'un verre proche d'un verre R7T7 standard et nommé SON68 [*GUI 11a*].

*Tableau 1 : Composition massique en oxydes du verre SON68 [GUI 11a]*

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | $Na_2O$ | CaO | ZnO | $Li_2O$ | $Fe_2O_3$ | $P_2O_5$ | NiO | $Cr_2O_3$ | $ZrO_2$ | $Cs_2O$ | SrO | $Y_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 45.48 | 4.91 | 14.02 | 9.86 | 4.04 | 2.50 | 1.98 | 2.91 | 0.28 | 0.74 | 0.51 | 2.65 | 1.42 | 0.33 | 0.20 |
| $MoO_3$ | $MnO_2$ | CoO | $Ag_2O$ | CdO | $SnO_2$ | $Sb_2O_3$ | $TeO_2$ | BaO | $La_2O_3$ | $Ce_2O_3$ | $Pr_2O_3$ | $Nd_2O_3$ | $UO_2$ | $ThO_2$ |
| 1.70 | 0.72 | 0.12 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.23 | 0.60 | 0.90 | 0.93 | 0.44 | 1.59 | 0.52 | 0.33 |

Ce verre est composé de trois oxydes majoritaires $SiO_2$, $B_2O_3$, $Na_2O$ et a la capacité de conditionner jusqu'à 15 % massique de déchets de différentes activités et périodes radioactives. Il est synthétisé à des températures supérieures ou égales à 1100°C.

## *2.2 Des recherches pour améliorer la gestion des déchets*

Afin de gérer toujours plus efficacement les déchets nucléaires, des recherches, menées dans un cadre législatif, sont en cours afin d'améliorer les modes de gestion actuels ou de mettre au point de nouvelles voies de gestion, plus efficaces et adaptées à un maximum de types de déchets : de faible à haute activité, à vie courte ou à vie longue.

### *2.2.1 Cadre législatif*

L'industrie nucléaire se doit de gérer les déchets qu'elle produit. Depuis les lois du 30 décembre 1991 (loi Bataille) et de 2006, un cadre législatif a été défini pour les études menées sur la gestion des déchets ultimes de haute et moyenne activité à vie longue. Plusieurs voies ont été prospectées et trois axes de gestion qui concentrent l'essentiel des efforts actuels de recherche ont été finalement retenus : la séparation/transmutation des éléments les plus radiotoxiques, le stockage réversible ou irréversible en couches géologiques profondes et l'entreposage de longue durée [*LOI 91, LOI 06a, LOI 06b*]. Par ailleurs, l'A.N.D.R.A. a été chargée d'étudier le potentiel de différents sites afin de déterminer l'environnement géologique le plus favorable pour limiter la dissémination des radionucléides au cours du stockage. Ces études sont menées dans les laboratoires souterrains de Bure situés à la frontière entre la Meuse et la Haute-Marne.

### *2.2.2 La séparation poussée*

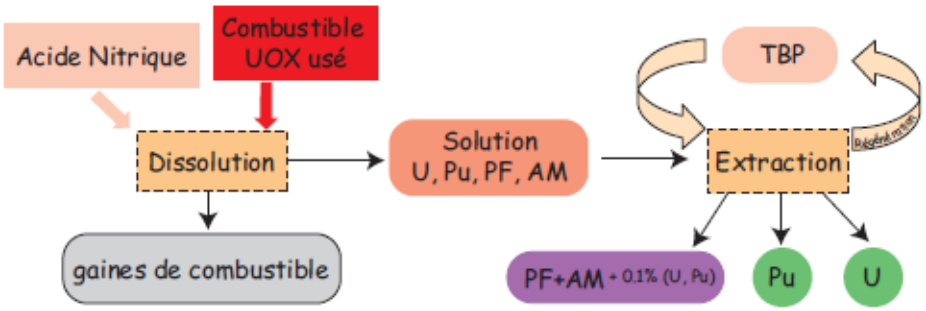
La séparation poussée des éléments a pour but final de pouvoir gérer individuellement chaque élément constitutif du déchet.

Lors du retraitement, après avoir été entreposé pour refroidissement en piscine, le crayon contenant le combustible irradié est tout d'abord cisaillé. Puis le combustible est dissout dans une solution d'acide nitrique à chaud : les insolubles de dissolution sont alors récupérés par clarification de la solution de digestion. La solution liquide récupérée subit ensuite une première étape de séparation qui consiste à dissocier les éléments non valorisables (produits de fission, actinides mineurs) des éléments valorisables comme le plutonium et l'uranium. Ceci est réalisé par extraction liquide-liquide au cours du procédé appelé PUREX.

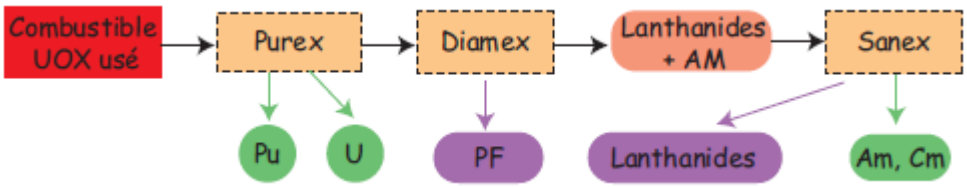
Après extraction de l'uranium et du plutonium à l'aide d'un extractant organique (dodécane contenant environ 30 % de TBP (Tri-butyl phosphate)), les produits de

fission et les actinides mineurs sont donc séparés dans la phase aqueuse d'acide nitrique. Puis, le plutonium est séparé de la solution organique par réduction. Le procédé PUREX permet de récupérer le neptunium (Np), le technétium (Tc) et près de 99 % de l'iode. Par la suite, l'uranium et le plutonium sont purifiés, concentrés et transformés chimiquement afin de recréer du combustible : le MOx (Mixed Oxyde) (Figure 3 a)).

La phase aqueuse résiduelle d'acide nitrique (contenant des produits de fission et des actinides mineurs) est usuellement vitrifiée (mode de gestion actuel). Cependant, dans le cadre d'une séparation poussée des éléments les plus radiotoxiques, elle pourrait subir d'autres traitements (*e.g.* procédés DIAMEX et SANEX), permettant en particulier d'extraire l'américium et le curium (Figure 3 b)).




a)




b)

*Figure 3 : Schéma du procédé PUREX (a) et du procédé de séparation poussée dans son ensemble (b) ; PF : produits de fission, AM : actinides mineurs.*

La séparation poussée autorise des stratégies de gestion subséquentes spécifiques à chaque élément. La stratégie de référence retenue à l'issue de la loi du 31 décembre 1991 [*LOI 91*] consiste en une transmutation des éléments séparés ou en un conditionnement spécifique pour un stockage en couche géologique profonde lorsque les rendements de transmutation ou les difficultés de mise en œuvre de ce type de procédé sont rédhibitoires.

### 2.2.3 *La transmutation*

La transmutation est un procédé de gestion des déchets faisant suite à la séparation poussée des éléments. Le procédé consiste en une modification du noyau des isotopes à transmuter par capture neutronique. L'objectif est d'obtenir à terme un isotope stable ou à vie courte permettant de diminuer son impact à long terme. Sur le principe, les éléments pour lesquels une transmutation présente un intérêt sont les actinides mineurs tels que l'américium ou le curium, qui sont très radiotoxiques, et certains produits de fission à vie longue comme l'iode 129, le césium 135 ou bien le technétium 99. Le rendement de transmutation dépend des sections efficaces neutroniques de capture et fission exprimées en barns (b) (1 barn = $10^{-24}$ cm²) qui sont fonction du spectre neutronique (flux, énergie, …). Il est à noter que l'énergie des neutrons au sein d'un REP (Réacteur à Eau Pressurisée constituant le parc électrogène nucléaire français actuel) n'est pas la même que celle dans un RNR (Réacteurs à Neutrons Rapides qui pourraient être déployés à l'horizon 2030-2040) : respectivement de 1 eV et 100 keV. Pour des raisons de délai de déploiement des différentes technologies, c'est généralement dans un contexte de parc électrogène à base de RNR que s'entendent les scenarii de transmutation.

A titre d'illustration, le principe de la transmutation du technétium 99 est décrit sur la figure 4.

La transmutation du technétium 99, permet par capture neutronique de créer l'isotope $^{100}$Tc qui a une période de 15,8 secondes (au lieu de 210 000 ans pour l'isotope $^{99}$Tc). Le technétium 100 se désintègre par décroissance $\beta^-$ et γ en ruthénium 100, stable.

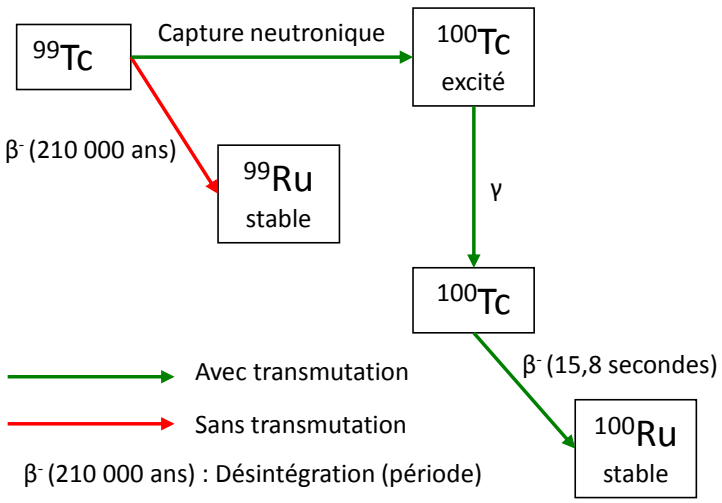



*Figure 4 : Schéma de principe de transmutation du technétium.*

Dans la pratique, la transmutation est à ce jour principalement étudiée pour les actinides mineurs pour lesquels un rendement proche de 90 % peut être attendu (transmutation hétérogène en monocyclage dans un réacteur à neutron rapide (RNR))

### 2.2.4 *Conditionnement et stockage*

Le conditionnement des déchets ultimes est la dernière étape avant l'entreposage ou le stockage. En fonction de leurs natures, les déchets sont soit compactés (cas de certains déchets de très faible activité), soit enrobés dans des ciments, bitumes ou bétons (cas des déchets de très faible activité et de moyenne activité) ou soit incorporés au sein de matrices vitreuses (cas des déchets de haute activité) avant

d’être mis en conteneurs. Ce dernier cas est plus particulièrement détaillé par la suite.

Le procédé de vitrification des déchets utilisé en France (Figure 5) repose sur la réaction entre une solution calcinée de produits de fission et une fritte de verre à une température d’environ 1100°C. Le verre de confinement est coulé dans des conteneurs d’un volume unitaire de 194 litres. Dans chaque conteneur, l’équivalent de 750 litres de solution de produits de fission est conditionné. Le procédé de vitrification présenté sur la figure 5 est actuellement utilisé industriellement à l’usine de retraitement de La Hague.

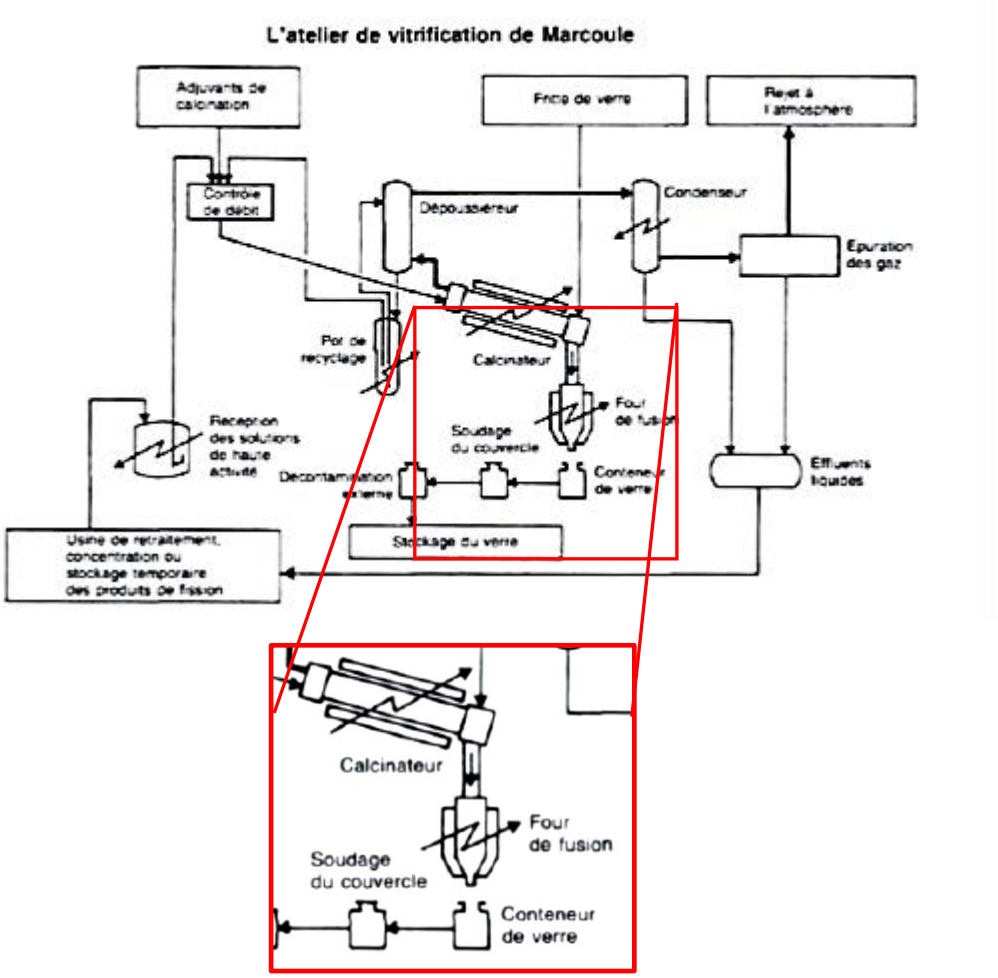



*Figure 5 : Schéma de principe du procédé de vitrification du verre R7T7* [*BAE 89*].

Le procédé « creuset froid », en place à la Hague depuis 2010, est une évolution technologique du four de fusion. Elle consiste, non plus en un chauffage du bain de verre dans un four de fusion par des résistances externes (chauffage des parois du creuset) mais en un chauffage direct du mélange par induction ; les parois du four étant refroidies par une circulation d’eau. Le refroidissement des parois crée ainsi une couche de verre figé appelée « autocreuset » qui permet de protéger le four des effets des hautes températures mais aussi des effets de corrosion dus au bain de verre en fusion (Figure 6).

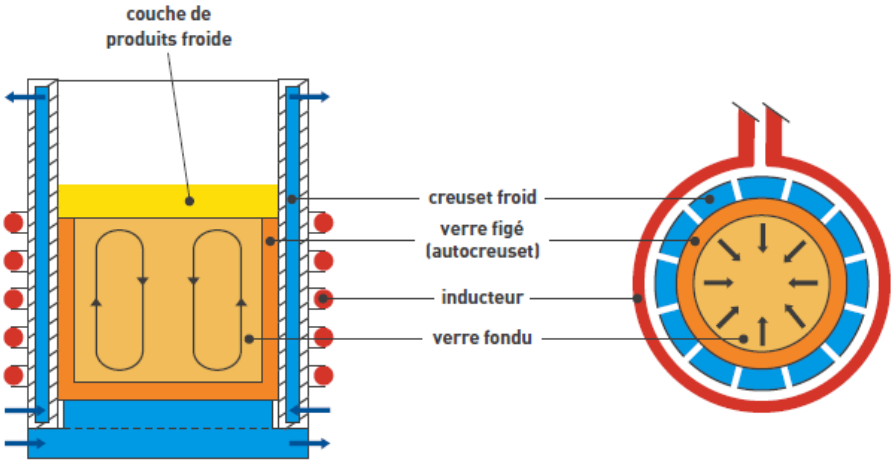



*Figure 6 : Principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid [CLE 10].*

Le procédé « In Can » est un autre procédé de vitrification qui se distingue des précédents par un fonctionnement discontinu. Il consiste en une fusion du mélange, non pas dans un four, mais directement dans le conteneur : celui-ci étant chauffé par l'extérieur.

Le stockage ou l'entreposage fait suite au conditionnement du déchet. Les déchets radioactifs, selon leur activité et leur période radioactive, sont soit stockés, soit entreposés en attente d'une solution ultérieure. Le tableau 2, illustre les différents modes de gestion envisagés, selon la catégorie de déchets. Deux modes d'entreposage/stockage sont envisagés selon le type de déchet :

- Le stockage en profondeur pour les déchets de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL), réunissant à eux seuls près de 99 % de la radioactivité générée par les déchets ;
- Le stockage en sub-surface (faible profondeur) ou en surface pour les autres déchets.

*Tableau 2 : Gestion des déchets radioactifs en fonction de leur classification (cas français).*

<table>
<tr><td></td><td>Vie Courte (VC)<br>[≤ 31 ans]</td><td>Vie Longue (VL)<br>[> 31 ans]</td></tr>
<tr><td>Très Faible Activité (TFA)</td><td colspan="2">Stockage en surface dans le centre de stockage de l'Aube</td></tr>
<tr><td>Faible Activité (FA)</td><td rowspan="2">Stockage en surface dans le centre de stockage de l'Aube,</td><td></td></tr>
<tr><td>Moyenne Activité (MA)</td><td>Centre de stockage en profondeur (500 mètres) à l'étude. Mise en service en 2025.</td></tr>
<tr><td>Haute Activité (HA)</td><td colspan="2">Centre de stockage en profondeur (500 mètres) à l'étude. Mise en service en 2025.</td></tr>
</table>

# II. L'iode et le cycle du combustible

Dans ce paragraphe, on s'intéressera plus particulièrement au cas de l'iode, majoritairement émis dans les émissaires gazeux du réacteur de dissolution de l'usine de La Hague. Après avoir brièvement rappelé les caractéristiques générales de ce déchet et son mode de gestion actuel, la question d'une gestion alternative par transmutation ou conditionnement sera discutée.

## 1. Généralités

### *1.1 Caractéristiques de l'iode*

L'iode est un élément de la famille des halogènes de numéro atomique 53. Il cristallise dans une structure orthorhombique avec un point de fusion à 113,7°C *[LID 04]*. Son degré de valence peut être de -1, 0, 1, 5 ou 7 et son rayon atomique est de 140 pm.

Divers oxydes d'iode sont décrits dans la littérature *[LID 04]* : IO, $I_2O_4$, $I_2O_5$ et $I_4O_9$. IO est par exemple un gaz pourpre qui réagit avec l'ozone. Les autres oxydes sont très solubles dans l'eau et réagissent en formant de l'acide iodique ($HIO_3$) et du diiode $I_2$. Leur température de fusion est basse, entre 75°C ($I_4O_9$) et 300°C ($I_2O_5$) et ils sont rarement obtenus purs.

L'iode possède cinq isotopes majeurs : 123, 125, 127, 129 et 131. L'iode 123 et l'iode 125 se désintègrent en tellure 123 et 125 par capture électronique et émission d'un rayonnement gamma respectivement d'énergie de 127 keV et 35 keV. L'isotope 127 est l'isotope stable de l'iode. Les isotopes 129 et 131 subissent des désintégrations $\beta^-$ (énergie respectivement de 154 keV et 192 keV) et émettent un rayonnement γ respectivement d'énergie de 40 keV et 364 keV pour former du xénon 129 et 131 (formes stables).

### *1.2 Puissance thermique*

Le caractère thermogène ou non des isotopes à conditionner doit être pris en compte dans le choix du mode de gestion le plus approprié. Celui-ci dépend de la puissance thermique résiduelle à l'instant t de chaque isotope i, nommée $P_{th}$ (i, t). Elle s'exprime selon l'équation :

$$P_{th}\ i,t\ = A(i,t) \times k \times (E_\alpha\ i\ + E_\beta\ i\ + E_\gamma(i)) \qquad (1)$$

Avec $P_{th}\ i,\ t\ $ : Puissance thermique résiduelle spécifique de l'isotope i en Watt
$A(i,t)$ : Activité de l'isotope i à un instant t en Bq
$k$ = 1,602176487.$10^{-16}$J/keV
$E_\alpha, E_\beta, et\ E_\gamma$ : Énergies des désintégrations α, β et γ (produit de l'énergie du rayonnement par la probabilité d'émission par décroissance de chaque type) en keV

Dans le cas de l'iode, deux isotopes radioactifs sont majoritairement présents dans le combustible usé : $^{129}$I et $^{131}$I (cf. Chapitre I § II.1.4.). Pour un combustible UOx1[1],

[1] UOx1 : Combustible nucléaire constitué de pastilles d'oxyde d'uranium (Uranium Oxyde) $UO_2$. Ce combustible de première génération a un enrichissement naturel en $^{235}$U de 3,5 % mass, qui présente un taux de combustion de 33 GWj.$t^{-1}$ et est refroidi durant 4 ans avant retraitement.

après entreposage en piscine de 4 ans, l'activité de l'iode 129 est d'environ 1,1 GBq, celle de l'iode 131 est négligée en raison d'une période de 8 jours pour cet isotope qui est à comparer au temps de refroidissement en piscine. Sachant que la désintégration $\beta^-$ de $^{129}I$ produit un électron de 154 keV et un rayonnement électromagnétique $\gamma$ de 40 keV (valeurs assimilées en première approximation à l'énergie de désintégration), et en considérant une probabilité de 1 pour chacune de ces deux émissions et de 0 pour les autres modes de désintégration, la puissance thermique résiduelle de l'iode 129 ramené par gramme d'isotope est d'environ $2{,}1.10^{-7}$ W. A titre de comparaison, la puissance thermique par gramme de césium 137, isotope classé comme thermogène, est de 0,6 W. L'iode n'est donc pas un émetteur thermique.

### *1.3 Radiotoxicité de l'iode : effets sanitaires*

La radiotoxicité dépend du facteur de dose et de l'activité massique de l'élément suivant l'équation 2 :

$$Radiotoxicité\ \ Sv^{(2)}\ \ g\ \ = Facteur\ de\ dose\ (Sv\ \ Bq^{(3)}) \times Activité_{massique}(Bq\ \ g) \quad (2)$$

Le facteur de dose dépend du mode d'absorption de l'élément par l'organisme (inhalation ou ingestion).

Dans le tableau 3 sont exprimés les facteurs de dose (pour la thyroïde, organe de fixation préférentielle de l'iode chez les mammifères), l'activité massique et la radiotoxicité (pour l'ingestion ou l'inhalation) pour les deux isotopes radioactifs majoritaires de l'iode.

*Tableau 3 : Facteur de dose, activité massique et radiotoxicité de l'iode 129 et 131 (Rapport CNE 2003, [BRO 86]).*

| **Isotope** | **Facteur de dose (Sv/Bq)** | | **Activité massique (Bq/g)** | **Radiotoxicité (Sv/g)** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ingestion | Inhalation | | Ingestion | Inhalation |
| *Iode 129* | $7{,}4.10^{-8}$ | $4{,}7.10^{-8}$ | $6{,}74.10^{6}$ | $5{,}0.10^{-1}$ | $3{,}2.10^{-1}$ |
| *Iode 131* | $1{,}8.10^{-7}$ | $7{,}2.10^{-8}$ | $4{,}60.10^{15}$ | $8{,}3.10^{8}$ | $3{,}3.10^{8}$ |

Le tableau 3 montre qu'avec une radiotoxicité de l'ordre du dixième de sievert par gramme, l'isotope 129 est faiblement radiotoxique par rapport à l'isotope 131 qui est considéré comme très radiotoxique.

La dangerosité de l'élément dépend aussi de la période effective d'émission radioactive dans l'organisme. Elle correspond au temps au bout duquel l'activité dans l'organisme aura été divisée par deux, sous l'effet combiné de la décroissance radioactive et de la période biologique (temps au bout duquel la moitié d'une quantité ingérée ou inhalée est éliminée de l'organisme par des processus purement biologiques).

La période effective est déterminée par l'équation 3 :

$$\frac{1}{T_e} = \frac{1}{T_b} + \frac{1}{T_r} \quad (3)$$

[2] Sievert (Sv) : unité correspondant à un joule par kilogramme (1 Sv = 1 $J.kg^{-1}$)

[3] Becquerel (Bq) : unité correspondant à une désintégration par seconde

Avec $T_e$, $T_b$ et $T_r$ respectivement les périodes effective, biologique et radioactive.

*Tableau 4 : Période biologique, période radioactive et période effective de l'iode 129 et de l'iode 131 [CNE 03].*

| Isotope | Période biologique | Période radioactive | Période effective |
|---|---|---|---|
| *Iode 129* | 30 jours | $15{,}7.10^6$ ans | 30 jours |
| *Iode 131* | | 8 jours | 6,3 jours |

Le tableau 4 montre que, quel que soit l'isotope (129 ou 131), la période effective de l'iode n'excède pas un mois. Dans le cas de l'iode 129, le mécanisme prépondérant qui régit la diminution de son effet sur l'organisme est le mécanisme d'élimination biologique alors que pour l'iode 131, c'est le mécanisme de désintégration radioactive qui prédomine.

Ceci explique en particulier que dans le cadre d'une utilisation médicale, l'iode 131 soit employé en radiothérapie malgré sa forte radiotoxicité (période effective très courte). De fortes doses (jusqu'à 6 GBq soit environ 100 Sv) sont administrées très localement dans le but de tuer rapidement les cellules cancéreuses. L'iode 131, non fixé par les cellules cancéreuses, est rapidement éliminé par l'organisme.

Signalons que les premiers signes cliniques de contamination radioactive apparaissent à partir de 1 Sv et la dose annuelle reçue par un français est d'environ 3,7 mSv (dont 2,4 mSv d'origine naturelle). Le corps contient près de 15 à 20 mg d'iode ce qui représenterait environ 6,4 mSv si tout cet iode était de l'iode 129 (soit 6 fois plus que la dose obtenue artificiellement par an).

### *1.4 Flux générés et gestion actuelle*

Dans l'industrie nucléaire électrogène, l'iode provient de la fission de l'uranium 235 et du plutonium 239. Plusieurs isotopes de l'iode sont présents au sein du combustible usé. Le tableau 5 en résume les caractéristiques.

*Tableau 5 : Caractéristiques des principaux isotopes de l'iode dans le combustible usé (d'après [BRO 86]).*

| *Isotope de l'iode* | *Période* | *Activité massique (Bq/g)* |
|---|---|---|
| 127 | Stable | |
| 129 | $15{,}7.10^6$ ans | $6{,}74.10^6$ |
| 131 | 8 jours | $4{,}6.10^{15}$ |
| 133 | 20,8 heures | $4{,}2.10^{16}$ |
| 135 | 6,6 heures | $1{,}3.10^{17}$ |

Des différents isotopes présents dans le combustible usé, seuls l'iode 127 et 129 restent à considérer après un entreposage de 4 à 5 ans pour refroidissement. La période de l'iode 129 étant de près de 16 millions d'années, et son activité de près

de 7 MBq/g (ou 7 GBq/kg), l'iode 129 est considéré comme un déchet de moyenne activité à vie longue (MA-VL).

Le tableau 6 illustre la quantité d'iode contenu dans un crayon de combustible. Plus le taux de combustion en réacteur est élevé, plus la quantité d'iode est importante (deux tiers de plus pour du combustible MOx[4] que pour de l'UOx1[5]). On peut aussi noter que dans un combustible, avant refroidissement en piscine, la quantité massique d'iode par isotope est répartie comme suit : 15 % d'iode 127, 82 % d'iode 129 et 3 % d'iode 131.

*Tableau 6 : Quantité et activité d'iode produites par tonne de métal lourd irradié (tmli) après entreposage en piscine pour refroidissement [BAT 98].*

| Génération de combustible (temps de refroidissement, enrichissement initial en $^{235}U$)<br>*Taux de combustion* | **UOx1**<br>(4 ans, 3,5 % $^{235}U$)<br>*33 GWj/t* | **UOx2**<br>(5 ans, 3,5 % $^{235}U$)<br>*45 GWj/t* | **MOx**<br>(5 ans, 3,5 % $^{235}U$)<br>*45 GWj/t* |
|---|---|---|---|
| $^{127}I$ | 37 g<br>[soit 29,6 kg/an (base 800 tmli/an)] | 52 g<br>[soit 41,6 kg/an (base 800 tmli/an)] | 63 g<br>[soit 50,4 kg/an (base 800 tmli/an)] |
| $^{129}I$ | 169 g (1,1 GBq)<br>[soit 135,2 kg/an (base 800 tmli/an)] | 234 g (1,5 GBq)<br>[soit 187,2 kg/an (base 800 tmli/an)] | 282 g (1,8 GBq)<br>[soit 225,6 kg/an (base 800 tmli/an)] |
| $^{131}I$ | Quantité négligeable après entreposage de quelques années compte tenu de la période radioactive de 8 jours | | |

En France, au niveau de l'usine de retraitement du combustible usé, l'iode est présent dans trois types de « flux » de déchets, liquide, solide et gazeux, avec une répartition hétérogène :

- 96 % massique de l'inventaire en iode se présente sous forme liquide qui subit une dilution isotopique par un rejet en mer ;
- 3 à 4 % massique de l'inventaire en iode sont piégés sur des filtres sous forme solide (iodure d'argent). Ces filtres sont à ce jour entreposés en attente d'une solution de stockage ;
- ~ 1 % massique, correspondant à la fraction résiduelle, se répartit entre les rejets atmosphériques et l'immobilisation dans les verres de haute activité ;

Ce dernier flux fait encore l'objet d'études et sera discuté plus en détail ultérieurement.

[4] MOx : Combustible nucléaire mixte (Mixed Oxyde) constitué d'environ 7 % massique de plutonium sous forme $PuO_2$ issu du retraitement du combustible et de 93 % massique d'uranium appauvri.

[5] UOx : Combustible nucléaire constitué de pastilles d'oxyde d'uranium (Uranium Oxyde) $UO_2$.

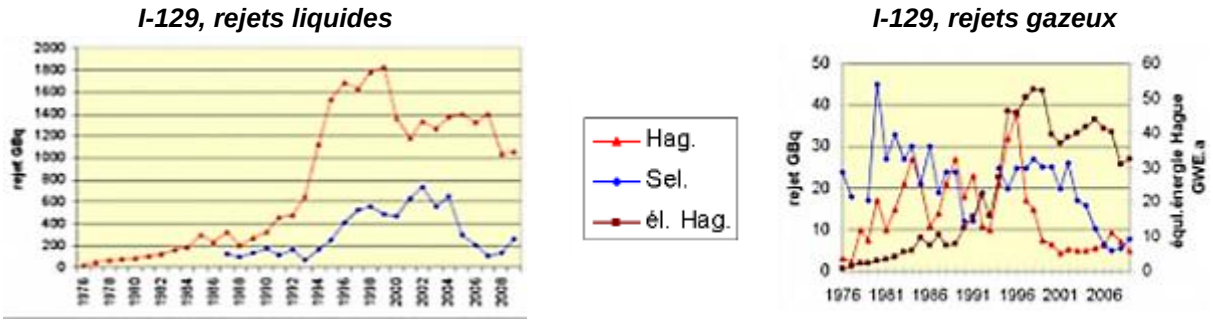



*Figure 7 : Evolution des rejets liquides (gauche) et gazeux (droite) en iode 129 pour les usines de La Hague (Hag.) (France) et Sellafield (Sel.) (Grande-Bretagne) entre 1976 et 2007 et évolution de l'énergie équivalente du combustible retraité chaque année à La Hague (él. Hag.) (Sources AREVA NC, BNGSL et RIFE) [GUI 11].*

Lors du retraitement du combustible usé à La Hague, la composition isotopique du flux d'iode comprend essentiellement l'iode 129 (81,7 % mass.) et 127 (18,3 % mass.).

En se basant sur les mesures de rejets de l'iode 129, la figure 7 permet de mettre en évidence qu'à La Hague, les rejets liquides ont augmenté dès les années 1990 avant de se stabiliser. Cela s'explique par l'augmentation concomitante du nombre d'éléments de combustible usé à retraiter (él. Hag. sur la figure 7). En revanche, entre 1995 et 2001, l'activité des rejets gazeux est passée de 40 GBq à 7 GBq. Ce phénomène s'explique par l'installation de filtres permettant de limiter les rejets d'iode dans l'atmosphère. Cette mesure a été prise à la suite du décret 95-540 du 4 mai 1995, relatif au rejet d'effluents liquides et gazeux et aux prélèvements d'eau des installations nucléaires de base, imposant des contraintes plus sévères à l'industrie nucléaire. Les autorisations de rejets pour l'usine de La Hague ont ainsi diminué depuis les années 1990 passant par exemple de 111 GBq à 18 GBq pour les rejets gazeux. Pour leur part, les autorisations de rejets liquides ont été stabilisées à 2,6 TBq. En 2008, les rejets à la Hague étaient, selon Areva, de 1,06 TBq sous forme liquide et de 7,4 GBq sous forme gazeuse ce qui correspond à environ 40 % du maximum autorisé par l'arrêté du journal officiel du 10 Janvier 2007 fixant les limites de rejet des effluents liquides et gazeux pour le centre de retraitement de La Hague.

## ***Conclusion partielle***

Pour l'usine de retraitement de La Hague, la production d'iode, tout isotope confondu, représente à ce jour entre 230 et 250 kg par an (iode 127 et 129 essentiellement). Cette quantité correspond à environ 800 tonnes de métal lourd irradié (tmli) retraités par an. Dans le contexte français, sa gestion actuelle est basée sur une diminution de sa radiotoxicité par dilution isotopique (dilution par l'iode d'origine marine). Ce mode de gestion est pertinent car, d'une part l'iode constitue un rejet majoritairement liquide, et d'autre part l'usine de La Hague est située en bord de mer (la mer étant le milieu le plus riche en iode, en l'occurrence en iode 127).

Cependant, d'autres pays, comme le Japon, également pourvu d'un parc civil électrogène basé sur l'énergie nucléaire, ont fait des choix de gestion radicalement différents en écartant la possibilité d'un rejet. Notons également que des projets de développement d'usines de retraitement du combustible usé situées à l'intérieur des terres (usines dites « inland ») existent et que, dans cette configuration, la possibilité d'une gestion de l'iode par dilution isotopique apparaît comme inenvisageable.

Pour l'ensemble de ces raisons, il est nécessaire d'instruire la faisabilité d'une gestion alternative de l'iode. Cette gestion pourrait se baser sur les mêmes stratégies que celles ayant été retenues à l'issue du moratoire de la loi de 1991 sur la gestion des déchets nucléaires, à savoir une séparation poussée qui autoriserait, soit une transmutation, soit un conditionnement en vue d'un stockage en couche géologique profonde (le caractère MA-VL de l'iode écarte en effet la possibilité d'un simple entreposage de surface de longue durée). Ces deux possibilités seront discutées par la suite.

# 2. Gestion alternative de l'iode

## *2.1 Extraction de l'iode des solutions de produits de fission*

Dans le combustible usé, il est souvent admis que l'iode se combine avec les éléments électropositifs et en particulier avec le césium qui est présent en plus grande quantité (environ 2,6 kg par tonne de combustible irradié pour du combustible de type UOx2[6]). L'iode est donc à ce stade considéré sous forme d'iodure de césium (CsI). Le combustible usé est par la suite dissout à chaud dans une solution d'acide nitrique. L'iode s'oxyde et passe ainsi du degré d'oxydation –I à 0 (forme moléculaire $I_2$) ce qui lui confère un caractère volatil (solubilité limitée en phase aqueuse). Le diiode est entraîné par la vapeur d'eau puis, pour ce qui concerne l'usine de La Hague, est piégé dans une colonne de lavage à la soude où il se réduit alors en formant de l'iodure de sodium (NaI). Il est à noter qu'une faible proportion de l'iode se combine à des résidus organiques pour former des iodures d'alkyles dont le représentant majoritaire est $CH_3I$ et qui sont entraînés en même temps que l'iode moléculaire $I_2$. Au contact de l'eau, le diiode subit une réaction de dismutation selon l'équation chimique :

$$I_2 + 3H_2O \leftrightarrow 6H^+ + IO_3^- + 5I^-$$

Tout l'iode sous forme liquide représente ainsi plus de 96 % massique de l'inventaire en iode et est ensuite rejeté en mer où il subit une dilution isotopique (l'eau de mer contenant de l'iode 127 à raison de 50 µg/L) (Figure 8). Dans la pratique, les conditions de dissolution du combustible usé assurent donc une séparation de principe de l'iode des autres produits de fission. Celui-ci n'est associé dans les émissaires gazeux du réacteur de dissolution qu'au krypton 85 et au carbone 14. Seul ce dernier est susceptible d'interférer avec l'iode lors du piégeage subséquent et donc d'être associé au flux d'iode. Notons cependant que des techniques de séparation poussée de l'iode existent et permettent d'isoler cet élément du carbone 14. Elles peuvent soit reposer sur des techniques d'extraction à partir de liquides (ce qui impose une étape de piégeage sélectif en amont du piège à soude qui constitue alors un piège secondaire surtout destiné à immobiliser le carbone 14) [*Doc. Interne CEA*] soit sur des techniques de filtration par des séries de zéolithes dont les dimensions des cages sont adaptées à la nature des éléments à fixer [*Doc. Interne CEA*]. Il est en outre à noter que le principe d'une fixation sur support solide de l'intégralité du flux d'iode issu du réacteur de dissolution a déjà été validé à une échelle industrielle puisque cette solution est déjà mise en place à l'usine de retraitement du combustible usé de Rokashomura au Japon où le flux d'iode est piégé sous forme d'iodure d'argent dans des supports à base d'alumine ou de silice.

[6] UOx2 : Combustible nucléaire constitué de pastilles d'oxyde d'uranium (Uranium Oxyde) $UO_2$. Ce combustible de deuxième génération a un enrichissement naturel en $^{235}U$ de 3,5 % mass, présentant un taux de combustion de 45 $GWj.t^{-1}$ et est refroidi durant 5 ans avant retraitement.

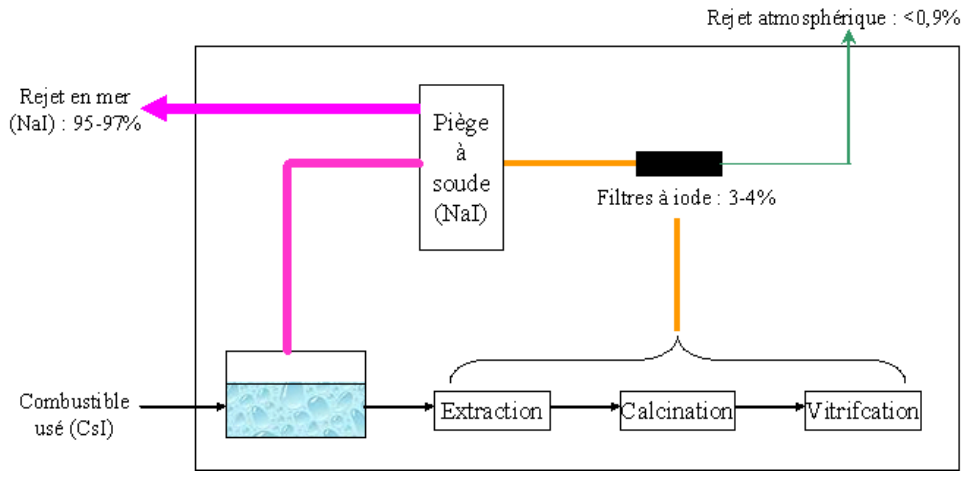



*Figure 8 : Schéma de principe de gestion de l'iode dans l'usine de retraitement [AUD 06].*

## 2.2 Le piégeage de l'iode sur support solide

### 2.2.1 Les pièges actuels

Les supports solides utilisés actuellement pour le piégeage de l'iode gazeux sont des supports poreux à base d'alumine ou de silice imprégnés par du nitrate d'argent. L'iode sous forme moléculaire $I_2$ s'associe avec le nitrate d'argent ($AgNO_3$) pour former de l'iodure d'argent (AgI), majoritaire, ainsi que de l'iodate d'argent ($AgIO_3$). De manière classique, un support chargé de 10 % massique d'argent (sous forme de nitrate) peut fixer près de 100 mg d'iode par gramme de filtre [*VAU 09*]. L'efficacité du piège dépend de l'humidité ambiante : plus elle est élevée, moins il est efficace. Ces filtres se caractérisent par des facteurs de décontamination élevés $(activité\ incidente\ \ activité\ émergente > 1000)$. Malgré cela une faible quantité de l'iode (moins de 1 % de l'inventaire) est rejetée sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Il est à noter que ces filtres peuvent être régénérés et qu'il est possible de récupérer l'iodure d'argent par distillation sous vide [*TAK 04*] (qui permet également la réduction de l'iodate en iodure). L'iodure d'argent peut donc être considéré comme un point de départ à privilégier pour tout traitement ultérieur dans le cadre d'une gestion alternative au rejet en mer.

### 2.2.2 Autres pièges à iode

Actuellement, les pièges utilisés pour l'iode sont essentiellement des supports poreux en alumine (et plus anciennement en silice) imprégnés de nitrate d'argent. Néanmoins d'autres pièges existent :

- Les charbons actifs.

Végétaux ou minéraux, ils sont, dans la majorité des cas, utilisés imprégnés pour améliorer leurs capacités de rétention, comprises entre 1 et 10 mg d'iode par gramme de charbon selon la nature de « l'imprégnant » (10 mg dans le cas de la triéthylènediamine) [*BRU 82*]. Malgré leur excellente qualité de piégeage de l'iode, les charbons actifs sont sensibles à la présence d'oxydes d'azote et présentent alors des risques d'explosivité [*KOV 68*]. Ils sont donc exclus d'une utilisation industrielle dans les usines de retraitement du combustible usé.

- Les zéolithes.

Structures le plus souvent à base d'aluminosilicates, ce sont des matériaux poreux à géométrie et taille de pores contrôlées. Leur efficacité de piégeage de l'iode dépend de leur résistance à l'acide : celle-ci est plus importante lorsque le rapport Al/Si est faible. Parmi les différentes zéolithes étudiées en tant que filtre à iode, l'emploi de mordénite ($Al_8Si_{40}O_{96}$) et de faujasite ($Al_7Si_{17}O_{48}$) a été développé jusqu'à une échelle pilote. Toutefois, la mordénite semble la plus indiquée pour une utilisation dans une usine de retraitement du combustible usé [*HAM 88*] car elle possède un rapport Al/Si de 0,2 contre 0,41 pour la faujasite. Cette dernière est également beaucoup plus sensible à la présence d'oxydes d'azote. Les mordénites piègent en moyenne 70 mg d'iode par gramme de filtre (environ 20 % massique en iodure d'argent) [*JOL 85*], quantités qui peuvent aller jusqu'à 180 mg. Les zéolithes pourraient donc être utilisées pour une séparation poussée de l'iode.

Le piégeage de l'iode sur support solide (ainsi que son éventuelle séparation poussée) ouvre la voie à des possibilités de gestion alternative de cet élément. Il a été vu précédemment que deux types de gestion peuvent alors être théoriquement envisagés : la gestion par transmutation (comme pour les actinides mineurs) ou le conditionnement en vue d'un stockage en couche géologique profonde.

### *2.3 Transmutation de l'iode*

La transmutation pourrait permettre, sur le principe, de diminuer drastiquement la quantité d'iode radioactif (l'isotope 129) par capture neutronique (tous les isotopes de nombre de masse supérieur à 129 ont des périodes inférieures à ce dernier). Cette méthode de gestion, envisageable pour les actinides mineurs (seulement 6 cycles [temps qu'il faut pour renouveler la totalité du cœur] pour fissionner par transmutation 99,9 % de l'américium initial dans un réacteur à neutron rapide (RNR)), semble toutefois difficile à mettre en place industriellement pour les produits de fission à vie longue comme le césium 135, le technétium 99 ou l'iode 129. Dans le cas du césium et du technétium, le problème se pose vis-à-vis de l'industrialisation du procédé et de son rendement qui reste faible. Pour l'iode, la transmutation reste, à ce jour impossible, car aucun matériau assez stable thermiquement dans les conditions de fonctionnement d'un RNR n'a pu être élaboré [*CEA 06*]. A titre d'exemple la température du cœur d'un RNR avec comme fluide caloporteur le sodium est de 550°C.

Par conséquent, seul le conditionnement spécifique suivi d'un stockage est envisageable pour une gestion alternative durable et pérenne de l'iode. Le conditionnement spécifique nécessite donc l'élaboration d'une matrice répondant au cahier des charges imposé par les caractéristiques de l'iode mais aussi par les procédés industriels.

## 3. Caractéristiques d'une matrice de conditionnement pour l'iode

### *3.1 Stratégie concernant le choix du conditionnement*

Le choix d'un mode de conditionnement dépend des caractéristiques de l'élément considéré et des performances attendues du dit conditionnement. Ces différents aspects sont abordés ci-après.

### *3.1.1 Critères vis-à-vis de l'élaboration*

- Température d'élaboration

Le tableau 7 présente un éventail non exhaustif des composés à base d'iode pouvant être utilisés comme pourvoyeur primaire avant un conditionnement de l'élément. La température d'ébullition correspond à la température pour laquelle le composé à une tension de vapeur de 760 mm Hg (1 atm). Dans la comparaison de ces températures, on prendra comme hypothèse que le changement d'état de tous les composés se fait de façon congruente.

*Tableau 7 : Températures d'ébullition (pour P = 760 mm Hg) de composés à base d'iode [PAS 57].*

| Composé | AgI | CuI | NaI | KI | LiI | $PbI_2$ | $SnI_2$ | $SnI_4$ | $ZnI_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Température d'ébullition (°C) | 1506 | 1290 | 1304 | 1316 | 1170 | 872 | 720 | 348 | 620 |

Les composés cités dans le tableau 7 peuvent être classés en 3 catégories, des plus volatiles aux moins volatiles. La première est composée uniquement de $SnI_4$ qui a une température d'ébullition de 348°C ce qui en fait un composé très volatile. La seconde correspond à des composés ayant des températures d'ébullition entre 600 et 1000°C et contient des cations divalents ($PbI_2$, $SnI_2$, $ZnI_2$). La troisième correspond à des composés ayant des températures d'ébullition supérieures à 1000°C avec des cations monovalents (AgI, CuI, NaI, KI et LiI). C'est dans cette dernière catégorie que les pourvoyeurs d'iode, pour un conditionnement dans des matrices élaborées par traitement thermique, sont les plus intéressants de par leur faible tendance à la volatilisation, et dont le plus probant, compte tenu de sa température d'ébullition à une pression de 760 mm de mercure, serait AgI.

- Taux d'incorporation supérieur à 5 % massique en iode

Afin de minimiser le volume à stocker, le matériau de conditionnement devra pouvoir contenir un pourcentage massique d'iode supérieur à 5 %. Cette valeur constitue un critère arbitraire car le volume de colis à stocker dépend également de la masse volumique du matériau de conditionnement utilisé, celle-ci pouvant être très différente d'une matrice à l'autre. En toute rigueur, les taux d'incorporation devraient pouvoir être comparés sur la base de la quantité d'iode par unité de volume, valeur qui sera précisée à chaque fois que possible dans ce mémoire.

### *3.1.2 Critères vis-à-vis du comportement en milieu argileux*

Au-delà des critères à satisfaire pour l'élaboration, la matrice de conditionnement doit aussi satisfaire des critères vis-à-vis du milieu dans lequel elle doit être stockée. Dans le cas de la législation française, le stockage envisagé se fera en couches géologiques profondes sur un site proche des caractéristiques du site de Bure. Bien qu'en toute rigueur il faille considérer les propriétés du colis de déchet (matrice de conditionnement + adjuvants éventuels + conteneur), l'absence de définition à l'heure actuelle d'un colis pour les déchets iodés amène à s'intéresser en première approche aux critères pouvant s'appliquer à la matrice de conditionnement.

- Résistance minimale à la température

Bien que l'iode ne soit pas classé comme thermogène (cf. Chapitre I § II.1.2.), certains colis comme les verres de haute activité émettent de la chaleur car ils

contiennent des éléments thermogènes (Cm, Cs, …). Dans l'hypothèse d'un stockage de ce type de colis à proximité d'un colis contenant de l'iode, ce dernier pourrait subir des contraintes thermiques. La conception du site de stockage et la nature intrinsèque des colis de verres de haute activité (taux d'incorporation en éléments thermogènes, diamètre des colis, …) assurent une température des parois de ce type de colis légèrement inférieure à 100°C (température atteinte après une phase de refroidissement afin d'éviter l'évaporation de l'eau présente dans l'environnement) sur toute la vie du site de stockage. Par conséquent, même s'il ne s'agit là que d'un critère de second ordre, il est souhaitable que le conditionnement choisi pour l'iode soit stable thermiquement, au moins jusqu'à 100°C, afin qu'il ne se modifie pas, aussi bien structurellement que chimiquement sous l'effet de la chaleur.

- <u>Résistance à l'altération en milieu aqueux</u>

Le vecteur principal de dissémination des radionucléides sur un site de stockage est l'eau. La connaissance du comportement des matériaux et plus particulièrement de la matrice de conditionnement en conditions d'altération est donc primordiale. La résistance à l'altération de cette matrice est qualifiée par l'intermédiaire de tests de durabilité chimique. Ces tests peuvent être réalisés en mode statique (*e.g. Savillex*®) [*AFN 97*] ou en mode dynamique (*e.g. Soxhlet*®) [*AFN 02*]. Pour des matrices destinées au conditionnement des déchets de haute activité, les tests normalisés sont généralement effectués à 90°C en eau pure (pH = 7).

Pour le verre R7T7, les tests d'altération permettent de déterminer trois mécanismes d'altération (Figure 9) :

- Hydratation de la surface ;
- Formation d'une couche passivante ;
- Précipitation éventuelle de phases secondaires ;

De ces tests, on déduit, à partir des premières échéances, une vitesse initiale d'altération notée $V_0$ (en $g.m^2.j^{-1}$) qui correspond au régime au cours duquel le verre s'altère avec une vitesse maximale, puis pour des échéances plus grandes, une vitesse résiduelle, notée $V_r$ (Figure 9). Pour le verre borosilicaté élaboré pour le conditionnement des déchets de haute activité, la vitesse initiale est de l'ordre de 0,5 $g.m^{-2}.j^{-1}$ (90°C, eau pure) et la vitesse résiduelle est inférieure de 4 ordres de grandeur à la vitesse initiale à 90°C [*CLE 02*].

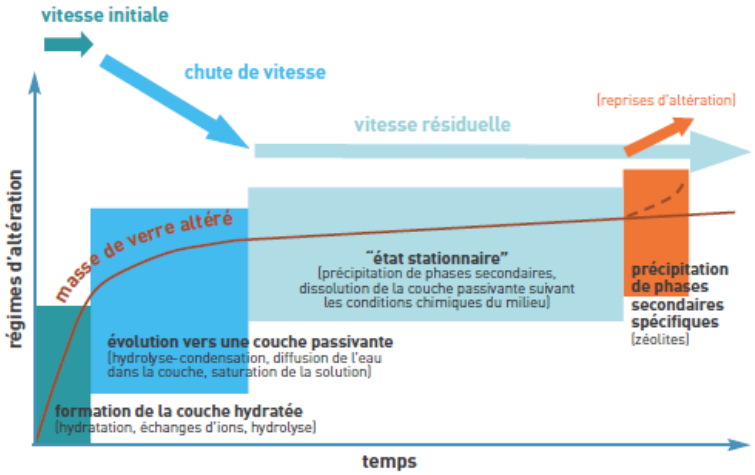



*Figure 9 : Liens entre la cinétique d'altération des verres nucléaires et les mécanismes réactionnels [CLE 10].*

La mesure des vitesses d'altération $V_0$ et $V_r$ à différentes températures permet de calculer des énergies d'activation ($E_a$) et ainsi d'en déduire le mécanisme prédominant. Ce mécanisme est limité par la diffusion si la vitesse dépend peu de la température ($E_a$ entre 10 et 60 kJ.mol$^{-1}$ [*GUY 89*]) ou correspond à un mécanisme d'hydrolyse de surface dans les autres cas ($E_a$ entre 60 et 100 kJ.mol$^{-1}$ [*WEN 01*]).

Dans le cadre du conditionnement de l'iode, après entreposage en piscine du combustible usé, seul l'iode 129 sera encore radioactif. L'iode 129, comme il a été vu précédemment, n'est que peu radiotoxique. Néanmoins, il est susceptible d'engendrer, en situation accidentelle, une exposition des populations supérieure à la limite réglementaire. C'est pourquoi toute matrice de conditionnement spécifique de l'iode doit retenir efficacement l'iode afin de prévenir sa dissémination dans l'environnement. Des études antérieures, basées sur des modes de conditionnement actuels (colis de bitume, ou verre de borosilicate de type R7T7 avec 1 % de l'inventaire annuel en iode), ont montré qu'à long terme, pour un site de stockage, l'iode 129 était l'élément prépondérant qui contribuait à la dose maximale reçue par une population de référence. Dans le cas du site de Bure, en considérant le cas de la population de Saulx, l'iode 129 induit une dose maximale de $2.10^{-7}$ Sv/an dans le cas d'un verre de type R7T7 contenant quelques ppm d'iode, au bout de $5.10^5$ ans (un trentième de la période radioactive de l'iode 129) (Figure 10). Ce calcul repose sur la présence d'iode dans les verres de conditionnement de haute activité. L'hypothèse retenue ici par l'ANDRA est la présence effective de 1 % de l'inventaire annuel de l'iode entrant sur le site de La Hague. Il s'agit cependant d'une hypothèse conservative basée sur les bilans « iode » réalisés à La Hague en considérant les rejets liquides et gazeux ainsi que la fraction d'iode immobilisée sur les filtres solides (la dernière source possible étant constituée par les verres de conditionnement pour lesquels aucune mesure n'est disponible). Ces bilans font apparaître un écart entre l'inventaire entrant (apporté par le combustible usé) et les différents rejets, écart qui ne tient pas compte des différentes incertitudes de mesure. En application du principe de précaution, il a été néanmoins décidé de reporter la différence sur le dernier flux sortant, soit les verres de conditionnement (dont la teneur réelle en iode est inconnue).

Dans l'hypothèse où l'intégralité du flux d'iode serait à conditionner puis à stocker (cas de la gestion alternative au rejet en mer), et en considérant un comportement du matériau de conditionnement analogue à celui du verre R7T7 (un régime d'altération initial caractérisé par une vitesse $V_0$ suivi d'un régime résiduel caractérisé par une vitesse $V_r$), la dose maximale à l'exutoire pourrait avoisiner la limite autorisée, soit $2{,}5.10^{-4}$ Sv/an (Règle Fondamentale de Sûreté du site de stockage).

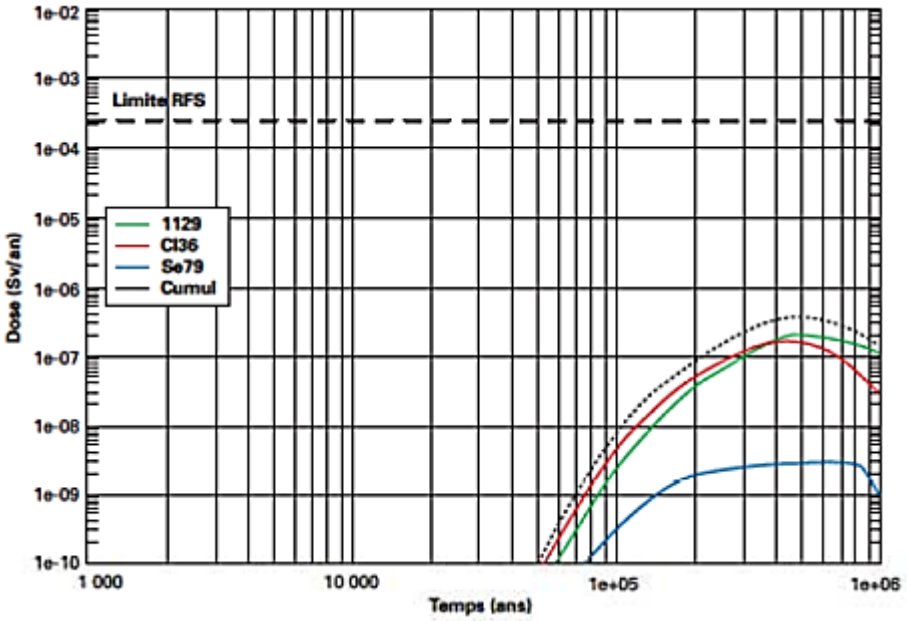



*Figure 10 : Evolution de la dose à l'exutoire (site de Bure) au cours du temps lors d'un conditionnement dans une matrice vitreuse [AND 05].*

Par conséquent pour développer une matrice de conditionnement spécifique de l'iode, il faudra pouvoir garantir des propriétés de durabilité chimique élevées (au moins aussi bonnes à 30°C que celles d'un verre R7T7 à 50°C (hypothèse de température retenue dans la modélisation de l'impact du site de stockage)). Il est également à noter que d'autres types de lois comportementales (correspondant à d'autres stratégies) permettraient de diminuer efficacement l'impact à long terme d'un stockage de l'intégralité du flux d'iode :

- Une meilleure durabilité chimique de la matrice de conditionnement et/ou la présence de barrières additionnelles pouvant induire un retard du relâchement de l'iode et donc un décalage dans le temps du pic correspondant à la dose maximale (ce qui permettrait de bénéficier de la décroissance radioactive) (Figure 11) ;

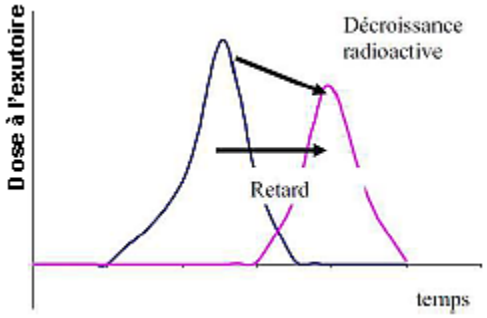



*Figure 11 : Impact d'un effet retard sur le pic correspondant à la dose maximale à l'exutoire.*

- Une durabilité chimique légèrement moindre associée à des barrières additionnelles permettrait un relâchement « étalé » dans le temps (Figure 12) ;

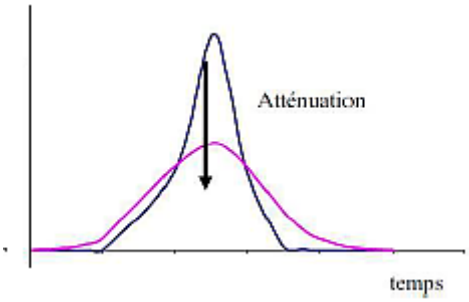



*Figure 12 : Impact d'un effet d'étalement dans le temps sur le pic correspondant à la dose maximale à l'exutoire.*

Néanmoins, quel que soit le type de stratégie retenue, une bonne durabilité chimique intrinsèque de la matrice de conditionnement reste un point essentiel du cahier des charges pour le conditionnement de l'iode. Par ailleurs, il est important de connaître précisément l'interaction de l'iode avec les matériaux géologiques constitutifs du site de stockage.

### *3.2 Interaction iode 129/environnement géologique : effet retardant ou accélérant à la dissémination de l'iode*

La mobilité d'un élément dans un milieu se caractérise par le temps au bout duquel il sortira de ce milieu. Dans le cas du conditionnement spécifique de l'iode, la matrice de conditionnement sera altérée par l'eau, vecteur de dissémination des radionucléides pour un stockage en couches géologiques profondes. C'est par ce mécanisme que les différents éléments constitutifs du matériau seront relâchés dans l'environnement. Selon sa composition, ce dernier aura un effet activant ou retardant sur la dissémination de l'élément radioactif.

La composition de la matrice de conditionnement est choisie en fonction de sa capacité à retenir l'iode mais aussi, en partie, en fonction du milieu géologique dans lequel le colis sera stocké. Le milieu argileux de Bure, privilégié par l'A.N.D.R.A., correspond à un milieu de type Callovo-Oxfordien. Dans ce milieu, l'iode, sous forme iodure $I^-$ (forme stable de l'iode dans les eaux du milieu de Bure), est mobile car il n'interagit pas avec les phases argileuses [*MUR 90*]. Il avait un temps postulé que des phases telles que la pyrite ($FeS_2$) et l'illite (phyllosilicate d'aluminium) (phases mineures présentes dans le milieu Callovo-Oxfordien) pourraient avoir un effet retard sur la migration de l'iode [*GAU 04*]. Cependant, des études réalisées par les équipes de Fuhrmann *et al.* [*FUR 98*] ont montré que l'iode, capable de se fixer sur la pyrite, était sous la forme $IO_3^-$ (ce qui impliquerait dans notre cas une oxydation préalable de $I^-$). C'est aussi le cas de l'illite, pour laquelle la présence d'une activité microbienne et d'une acidité importante en surface du minéral permettraient l'oxydation d'$I^-$ en $IO_3^-$ et ainsi sa sorption [*FUK 96*]. Un faible pH et une présence d'oxygène sont nécessaires pour une oxydation de l'iode $I^-$ en $IO_3^-$ et ainsi permettre une fixation sur des minéraux tels que la pyrite ou l'illite [*BEN 79*]. Ces critères ne seront pas rencontrés dans un milieu argileux Callovo-Oxfordien et on retiendra que la mobilité de l'iode dans cet environnement sera donc élevée en comparaison avec les autres produits de fission, le milieu géologique de stockage ne contribuant pas à un retard à la dissémination.

***Conclusion partielle***

Dans l'hypothèse d'une gestion alternative de l'iode, seul un conditionnement spécifique de l'élément permettrait d'offrir une solution alternative à sa gestion par dilution isotopique. Cependant, ce conditionnement spécifique repose sur la définition d'une matrice de conditionnement dont les propriétés recherchées se basent à la fois sur des critères intrinsèques (taux d'incorporation élevé et supérieur à 5 % massique, élaboration à « basse » température pour éviter la volatilisation de l'iode) mais sont aussi en lien avec les procédés de piégeage de l'iode en amont du conditionnement (compatibilité de principe souhaitable avec l'iodure d'argent en tant que pourvoyeur primaire) et les propriétés d'usage du matériau (durabilité chimique élevée dans le cadre d'un stockage en couche géologique profonde). Etant donné l'ensemble de ces critères, aucune matrice de conditionnement n'est référencée dans la littérature comme pouvant répondre à toutes ces contraintes. Ce constat provient essentiellement d'un manque de caractérisation permettant d'évaluer correctement les performances des matériaux recensés comme potentiellement intéressants (en particulier la durabilité chimique). Cependant, certaines voies de conditionnement satisfont au moins partiellement ce cahier des charges. Ce sont les voies cimentaire, céramique et vitreuse.

# 4. Les matrices de conditionnement envisageables

## *4.1 Conditionnement par voie cimentaire*

Le procédé d'incorporation par voie cimentaire de l'iode a, entre autres, été étudié au CEA Marcoule au sein du laboratoire de physico-chimie des matériaux cimentaires [*LAF 10*]. Ce conditionnement consiste en l'enrobage du déchet dans une matrice cimentaire voire en une incorporation directe de l'iode dans certaines phases constitutives du liant hydraulique [*RAP 99*]. Dans le cas de l'enrobage (procédé le plus décrit), l'iode peut être inséré sous forme d'iodures MI [avec M le cation métallique], et en particulier sous forme d'iodure d'argent, ou d'iodates $M(IO_3)_n$ [avec n la valence du cation métallique M associé]. Dans la littérature, diverses études sont citées concernant la solubilité et la compatibilité des sels iodés avec divers liants hydrauliques ainsi que leur stabilité en présence d'ions compétiteurs tels que les carbonates [*GIL 89, SCH 84*].

L'avantage majeur de ce mode de conditionnement est un taux d'incorporation en iode élevé (environ 20 % mass.). De plus, en raison d'une faible température d'élaboration, on s'affranchit du problème de volatilité inhérent aux composés iodés.
La pérennité de la matrice cimentaire au regard de la période radioactive de l'iode 129, notamment du point de vue de la durabilité chimique, reste à ce jour la principale interrogation concernant ce mode de conditionnement. Il est également à noter que le conditionnement par voie cimentaire n'est pas stable thermiquement au-dessus de 100°C ce qui pourrait engendrer des fissurations du colis dans le cas où des colis « thermiques » seraient stockés à proximité des colis contenant de l'iode.

## *4.2 Conditionnement par voie céramique*

Le conditionnement de l'iode dans des céramiques est étudié au CEA Marcoule depuis quelques années au sein du laboratoire d'étude et de développement des matrices de conditionnement. Deux familles de céramiques ont particulièrement concentré les recherches :

- Les apatites de formule : $Me_{10}(XO_4)_6Z_2$ (avec Me=$Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Pb^{2+}$, … ; X = $P^{5+}$, $V^{5+}$,… et Z = $F^-$, $OH^-$, $I^-$, …) et entre autre la iodo-apatite vanado-plombeuse de formule $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ (taux d'incorporation en iode de 8 % mass. (0,60 $g.cm^{-3}$)) [*CAR 96*]. Des travaux sont aussi en cours sur les apatites phosphocalciques incorporant l'iode sous forme d'iodates [*CAM 11*].
- Les sodalites de formule : $Na_6Me_2(AlSiO_4)_6X_2$ (avec Me = Na ou Ag et X = I) (taux d'incorporation en iode autour de 20 % mass. (0,57 $g.cm^{-3}$)) [*BAB 80*].

L'avantage de ce conditionnement est, comme précédemment, une importante capacité d'incorporation de l'iode. De plus, à l'inverse du conditionnement par voie cimentaire, celui-ci est stable thermiquement au-dessus de 100°C. La durabilité chimique de ces matrices est également très élevée ($V_0$ à 90°C en eau pure de $10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour l'iodo-apatite [*GUY 02*] et de 3 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour l'iodo-sodalite sodique sur la base du relâchement en iode), ce qui constitue un des critères principaux recherchés pour la matrice de conditionnement. Néanmoins, il est à noter que l'iodo-apatite se révèle plus durable que l'iodo-sodalite.

Les procédés d'élaboration et de mise en forme de ces matériaux ne sont pas des procédés utilisables à grande échelle dans l'industrie (ampoule scellée, frittage réactif sous charge, frittage flash). Le choix de ces procédés est principalement dicté par les impératifs de gestion de la volatilité de l'iode, un frittage réactif naturel entraînant par exemple une volatilisation importante.

Enfin, concernant la forme du pourvoyeur primaire d'iode, dans le cas de l'iodo-sodalite, une compatibilité de principe existe avec l'iodure d'argent bien que l'élaboration de cette phase puisse s'avérer complexe (*e.g.* une substitution partielle du sodium d'une iodo-sodalite entièrement sodique par un flux de nitrate d'argent).

### *4.3 Conditionnement par vitrification*

Pour un conditionnement spécifique de l'iode dans des verres, deux catégories de formulations peuvent présenter un intérêt : les verres de chalcogénures et les verres d'oxydes.

- Les verres non oxydes (chalcogénures)

  Trois familles principales de verres de chalcogénures sont répertoriées dans la littérature pour leur capacité d'incorporation d'éléments halogénés et en particulier d'iode :

  - Te-Se-I : ce sont des verres avec une température de transition vitreuse, $T_g$, relativement faible (autour de 70°C) mais avec une bonne résistance à la corrosion aqueuse [*LUC 90*].
  - Te-I-As : pour ces verres, la température de transition vitreuse croît avec l'augmentation du taux en arsenic [*LI 91*] et diminue lorsque le taux en iode augmente.
  - GASI (Ge-As-Se-I) : l'apport du sélénium améliore la stabilité du verre face à la cristallisation et ces verres possèdent donc des températures de cristallisation élevées [*KLA 93*].

Les verres de chalcogénures pourraient être de bons candidats pour le conditionnement spécifique de l'iode car ils peuvent incorporer de 3 à 20 % massique en iode [*Doc. Interne CEA*] et présentent parfois de bonnes durabilités chimiques. Néanmoins, la présence d'éléments chimiquement toxiques comme l'arsenic est préjudiciable. A ceci s'ajoutent parfois des conditions d'élaboration drastiques (atmosphère contrôlée, vide secondaire, ..).

- Les verres oxydes

  Trois familles de verres à base d'oxydes ont été décrites comme pouvant accueillir de l'iode au sein de leur réseau vitreux. Il est à noter que les verres de borosilicates de type R7T7 ne sont pas indiqués pour ce type d'application car leur température d'élaboration, généralement supérieure à 1000°C, implique une très forte volatilisation de l'iode [*GUI 11a*].

  - Les silicates de plomb (système $SiO_2$-PbO-$Na_2O$-NaI) : dans ces verres, l'iode est incorporé sous forme NaI, forme potentielle sous laquelle peut se présenter l'iode dans les effluents liquides. Cette gamme de formulation a cependant comme inconvénient d'utiliser un élément chimiquement toxique en forte quantité, le plomb. A ces teneurs, plus de 50 % mol., cet élément joue le rôle de formateur de réseau et les tétraèdres $SiO_4^{4-}$ ne sont pas connectés.

    Suite à des études d'altération (internes au CEA) en eau pure, à 100°C (test *Soxhlet* ®), sur une formulation verrière de composition 18,7$SiO_2$-64,3PbO-7,6$Na_2O$-9,4NaI (composition molaire), il a été remarqué une altération totale de ce type de verre (Figure 13). A l'issue de l'essai, seul a subsisté un produit d'altération correspondant à un silicate de plomb cristallisé entièrement dépourvu d'iode (Figure 14). Pour cette raison, les sodo-silicates de plomb ne seront pas retenus par la suite.

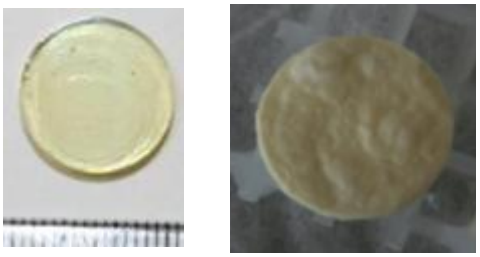


*Figure 13 : Aspect du verre $SiO_2$-PbO-$Na_2O$-NaI avant (à gauche) et après altération (à droite) en milieu aqueux (test Soxhlet® ; pH initial neutre ; 100°C ; 14 j).*

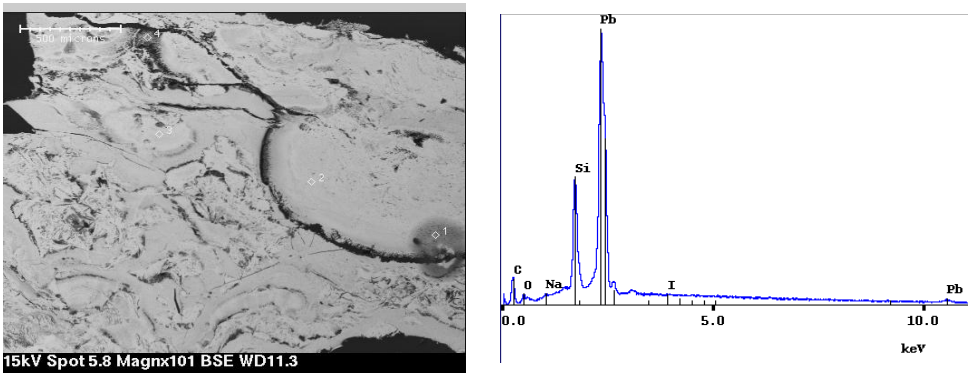



*Figure 14 : Image en mode BSE (Back Scattered Electrons) de la tranche de la pastille altérée (à gauche) et spectre EDXS correspondant (à droite).*

  - Les borates

Les verres de borates contenant de l'iode ont été étudiés par l'équipe de Dalba *et al.* [*DAL 88, DAL 03*]. Ils appartiennent au système AgI-$Ag_2O$-$B_2O_3$. Ces verres, bien que pouvant insérer près de 20 % massique en iode, ne sont que très peu durables.

Des études d'altération réalisées en Soxhlet® à 100°C ont conduit à une vitesse initiale d'altération de 125 $g.m^2.j^{-1}$. Par conséquent, ces verres ne seront pas retenus pour une application au conditionnement spécifique de l'iode.

- Les phosphates

  - Les phosphates de cuivre (système $CuO\text{-}CaO\text{-}P_2O_5\text{-}CuI$) :

Les travaux de Hogarth *et al.* [*HOG 83*] ont en partie porté sur des verres à base de phosphate de cuivre. Nous avons testé l'une des compositions, $16{,}8CuO\text{-}31{,}1CaO\text{-}47{,}9P_2O_5\text{-}4{,}2CuI$ (composition molaire), afin d'évaluer le potentiel de ce type de matériau pour conditionner l'iode.

Après élaboration à la température préconisée dans l'article cité en référence (1000°C), une analyse par EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) a été réalisée sur une coupe du verre (Figure 15).

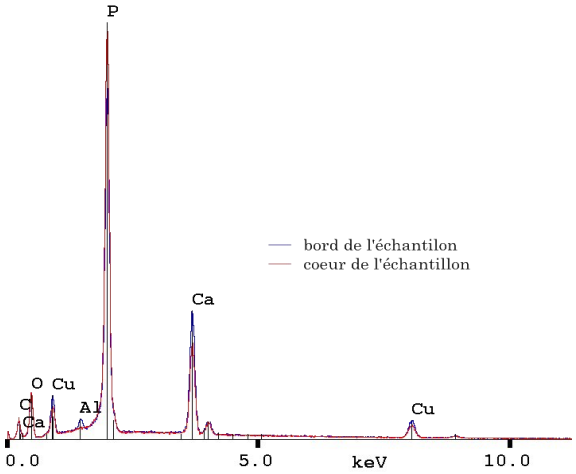



*Figure 15 : Spectre EDXS du verre au cuivre élaboré selon le protocole de Hogart et al. [HOG 83].*

Le spectre de la figure 15 confirme la volatilisation totale de l'iode lors de l'élaboration de ce verre (absence des raies L de l'iode entre 4,557 keV ($L_3$) et 5,188 keV ($L_1$)).

Des tests complémentaires, réalisés à différentes températures d'élaboration, ont confirmé la volatilisation de l'iode aux alentours de 500°C, température qui ne permet pas de former un verre. Aussi, ces verres ont également été écartés pour une application au conditionnement spécifique de l'iode.

  - Les phosphates d'argent appartenant au système $AgI\text{-}Ag_2O\text{-}P_2O_5$ :

Ces verres ont pour avantage de pouvoir être directement élaborés à partir d'iodure d'argent (rappelons que AgI est le sel le moins volatil). Par ailleurs, leur température de transition vitreuse est basse (présence importante d'ions $Ag^+$ au sein du réseau vitreux). Par conséquent, cela implique une température de fusion faible, permettant de limiter fortement le phénomène de volatilisation de l'iode. Des travaux menés par des équipes japonaises [*MIN 79, FUJ 99, OHU 04, SAK 08*] ont démontré la possibilité d'élaborer des verres de phosphates d'argent avec une incorporation importante d'iode à relativement basse température (entre 400 et 700°C). Leur application à un conditionnement spécifique de l'iode sera plus particulièrement décrite dans le paragraphe II.4.3.

***Conclusion partielle***

Trois classes de matériaux (cimentaires, céramique et vitreuses) avec différentes compositions de matrices sont référencées pour une application au conditionnement spécifique de l'iode. Toutes présentent des taux d'incorporation supérieurs à 5 % massique et peuvent être élaborées à une température permettant de limiter les phénomènes de volatilisation de l'iode. En revanche, un nombre restreint de matrices peuvent être directement obtenues à partir d'iodure d'argent : enrobé d'iodure d'argent par un ciment, iodo-sodalite à l'argent et verres de phosphates d'argent. Parmi elles, l'incertitude sur la durabilité de la matrice cimentaire au regard de la période radioactive de l'iode plaide en faveur soit de l'iodo-sodalite soit des verres de phosphates d'argent. Par rapport à la céramique, les verres présentent l'avantage de ne pas nécessiter de procédé d'élaboration/mise en forme complexe. C'est donc vers ces derniers que se sont orientés nos travaux.

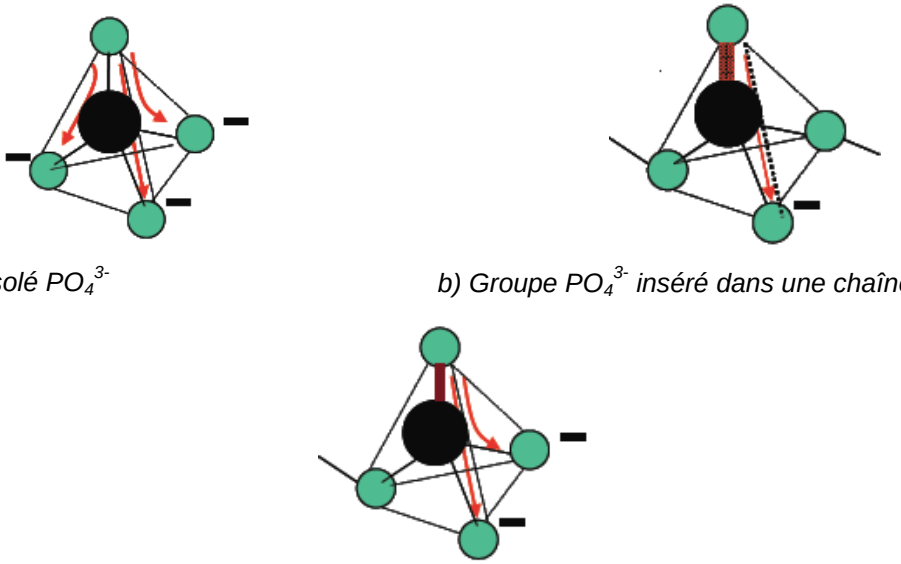
# III. Vitrification de l'iode dans les verres de phosphate

## 1. Généralités sur les verres de phosphate

### *1.1 Structure et entité*

Les verres étudiés dans ce mémoire de thèse font partie de la catégorie des verres de phosphate. Le pentoxyde de phosphore joue le rôle de formateur de réseau. La structure du verre est constituée de tétraèdres $PO_4^{3-}$ reliés entre eux et formant des chaînes plus ou moins longues. Pour compenser les charges négatives des unités $PO_4^{3-}$, des cations sont ajoutés et jouent le rôle de modificateurs de réseau. Par ailleurs, une troisième catégorie d'oxyde peut être ajoutée à la composition pour renforcer le réseau, ce sont les agents de réticulation. Ces derniers, par analogie avec les polymères organiques, sont des unités structurelles introduites à faible teneur pouvant s'insérer dans le réseau et générer, le cas échéant, des liaisons supplémentaires entre les chaînes. Ils peuvent concourir à des changements de dimensionnalité (réseau 1D (chaîne linéaire) vers un réseau 2D (plusieurs chaînes reliées dans le plan) puis 3D). Parmi les agents réticulants des verres de phosphate, les plus employés sont l'alumine ($Al_2O_3$) et l'oxyde de fer (III) ($Fe_2O_3$).

Selon la position du tétraèdre $PO_4^{3-}$ dans la structure (isolé, inséré ou terminal), un certain nombre d'oxygènes est disponible pour la liaison des autres éléments dans le réseau (agents modificateurs ou réticulants). Ils sont appelés « oxygènes non-pontants ». Ils sont au nombre de quatre sur un groupement isolé (Figure 16 a)), de deux lorsque le groupement est dans une chaîne P-O-P (Figure 16 b)) et de trois lorsque le tétraèdre est situé à l'extrémité d'une chaîne (Figure 16 c)).



*a) Groupe isolé $PO_4^{3-}$* *b) Groupe $PO_4^{3-}$ inséré dans une chaîne P-O-P*

*c) Groupe $PO_4^{3-}$ présent à l'extrémité d'une chaîne P-O-P*

*Figure 16 : Groupement phosphate dans un réseau vitreux (noir : P, vert : O) [VID 10].*

La notion « d'oxygènes-pontants », correspondant à l'oxygène reliant deux tétraèdres $PO_4^{3-}$, est utilisée dans la nomenclature en RMN du phosphore (noyau $^{31}P$) pour classer les différentes structures. La dénomination utilisée est « $Q^n$ », avec n le nombre d'oxygènes pontants. Il existe une correspondance entre le rapport O/P et les $Q^n$ : un rapport O/P de 3 correspond à la structure d'un métaphosphate composée entièrement d'unités $Q^2$ ; un rapport O/P de 3,5 correspond à des

pyrophosphates c'est-à-dire une structure n'ayant que des unités $Q^1$ (dimères $P_2O_7^{4-}$) (Figure 17).

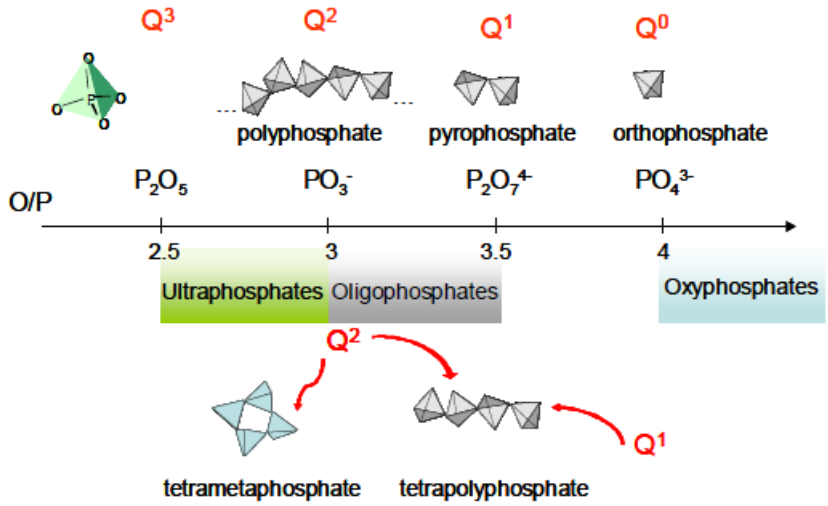
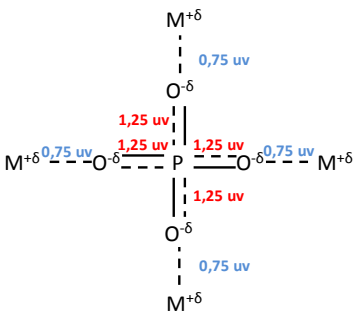


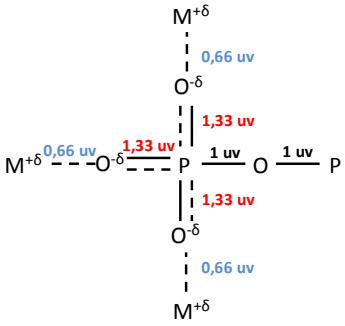

*Figure 17 : Schéma illustrant les différences de $Q^n$ dans les polyphosphates [TRI 07].*

### *1.2 Notion d'unité de valence*

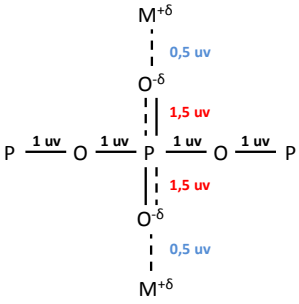
L'unité de valence est une unité de charge formelle appliquée aux verres de phosphate par Brow *et al.* [*BRO 93*]. La notion d'unité de valence permet d'appréhender les différents modèles structuraux des matériaux et anticiper la coordinence des éléments dans le réseau. L'unité de valence (uv) est définie comme le rapport de la charge sur la coordinence de l'atome considéré. Pour la stabilité d'une liaison, la charge de l'oxygène doit être égale à 2.




*a) Configuration en uv équi-réparties sans oxygène pontant*



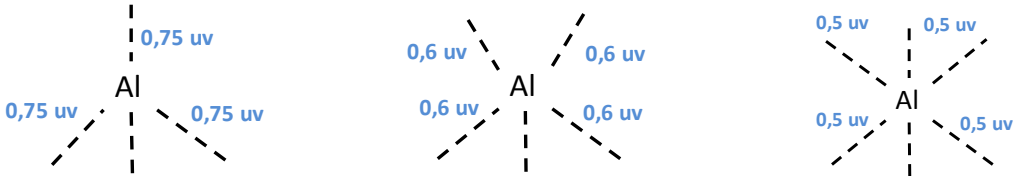

*b) Configuration en uv équi-réparties avec un oxygène pontant*




*c) Configuration en uv équi-réparties avec deux oxygènes pontants*
*Figure 18 : Configurations du phosphore en unités de valence disponibles.*

La figure 18 montre le nombre d'unités de valence disponibles par liaison selon le type de groupement de phosphate (de 0 à 2 oxygènes pontants). Le cas de 3

oxygènes pontants n'est pas montré car cette structure n'est pas présente dans la gamme de formulation de verre qui sera étudiée par la suite. L'ajout d'un ion modificateur, tel un alcalin (+I), modifie la répartition des unités libres. Dans les configurations équi-réparties ci-dessus, les unités de valence disponibles par liaison vont de 0,75 uv à 0,5 uv pour un ion de valence +I.

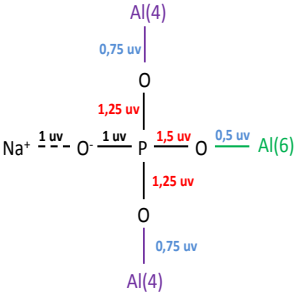



*a) uv libre par liaison pour Al(4)* *b) uv libre par liaison pour Al(5)* *c)uv libre par liaison pour Al(6)*

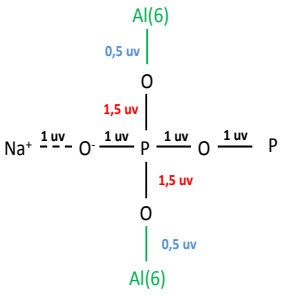
*Figure 19 : Configurations des aluminiums $AlO_4$ (noté Al(4)) à $AlO_6$ (noté Al(6)).*

La figure 19 illustre les unités de valence disponibles selon la coordinence de l'aluminium incorporé dans le réseau en se basant sur un aluminium de degré d'oxydation +III (inséré dans le verre par l'oxyde $Al_2O_3$). En cas d'équi-répartition, les deux coordinences d'aluminium qui sont susceptibles de se développer dans les chaînes P-O-P sont les configurations tétraédrique (Al(4)) et octaédrique (Al(6)) car elles possèdent respectivement des unités de valence par liaison de 0,75 uv et 0,5 uv ce qui correspond aux unités disponibles sur les groupements phosphore isolés (Figure 19 a)) et intégrés (Figure 19 c)). Concernant les Al(5), ils peuvent être présents mais en faible quantité.

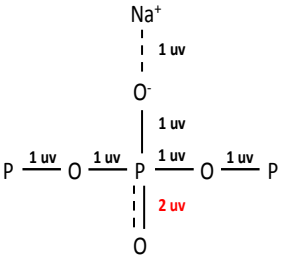
D'après la théorie des unités de valence, les verres du système $Na_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ (Na est ici utilisé comme représentant un quelconque modificateur de réseau) seront constitués de quatre sous-groupes différents représentés sur la figure 20.



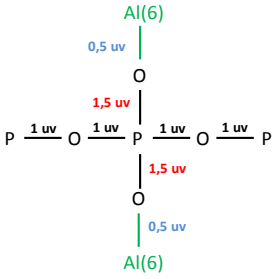

*a) Répartition Na, Al dans un groupement isolé*




*b) Répartition Na, Al dans un groupement terminal*




*c) Répartition Na dans un groupement inséré*




*d) Répartition Al dans un groupement inséré*

*Figure 20 : Répartition Na, Al selon les types de phosphore.*

Compte tenu des unités de valence et de l'uv d'un modificateur comme le sodium (1 uv), la coordinence de l'aluminium la plus stable dans un groupement terminal est la coordinence octaédrique (Al(6)). De plus, on retrouve aussi uniquement de l'Al(6) dans les groupements insérés. Lorsque l'on a une chaîne infinie de P-O-P avec incorporation de modificateurs et d'aluminium uniquement, il y a alternance des motifs des figures 20 c) et d). Il n'y a que dans les groupements isolés (sans oxygène pontant) que l'on peut avoir présence mixte d'Al(4) et d'Al(6).

***Conclusion partielle***

En résumé, lors d'une insertion en faible quantité d'alumine, la coordinence majoritaire de l'aluminium dans un réseau phosphate ayant un rapport O/P inférieur ou égal à 3,5 est octaédrique. Par ailleurs, c'est la coordinence tétraédrique qui devient majoritaire, même à faible taux, dans les compositions de rapport O/P supérieur à 3,5 tels que sont les orthophosphates ($PO_4^{3-}$).

### *1.3 Durabilité des verres de phosphate*

Des études antérieures reportées par Bunker *et al.* [*BUN 84*] sur la durabilité des verres de phosphate dans le système $(50-x)M_2O$-$xCaO$-$50P_2O_5$ ont montré que leur dissolution était congruente, cette dissolution étant catalysée par le développement de charges de surface à l'interface verre/solution. Le développement de telles charges est intimement lié à la composition du verre et en particulier à la présence d'un cation divalent comme le calcium. Dans le cas des systèmes $M_2O$-$P_2O_5$ (avec M un alcalin), Videau *et al.* [*VID 10*] proposent ainsi un autre mécanisme d'altération en deux étapes (Figure 21) :

- La première consiste en une désalcalinisation (combinée avec une hydratation de la surface) : échange entre les $H^+$ de la solution et les $M^+$ du réseau avec formation d'une couche hydratée en surface. Cela entraîne une basification du milieu.
- La deuxième consiste en une hydrolyse : rupture des chaînes de tétraèdres de phosphate. Ce mécanisme peut acidifier le milieu si le rapport O/P est inférieur à 3,5 ou le basifier dans le cas contraire suivant les équations :
  - $H_2O + PO_3^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+$ (O/P = 3)
  - $H_2O + P_2O_7^{4-} \rightarrow 2HPO_4^{2-}$ (O/P = 3,5)
  - $H_2O + PO_4^{3-} \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$ (O/P = 4)

L'un ou l'autre des mécanismes peut être prépondérant selon la composition. La présence ou non de deux étapes sera discutée au cours de l'étude d'altération de nos verres présentée dans le chapitre IV.

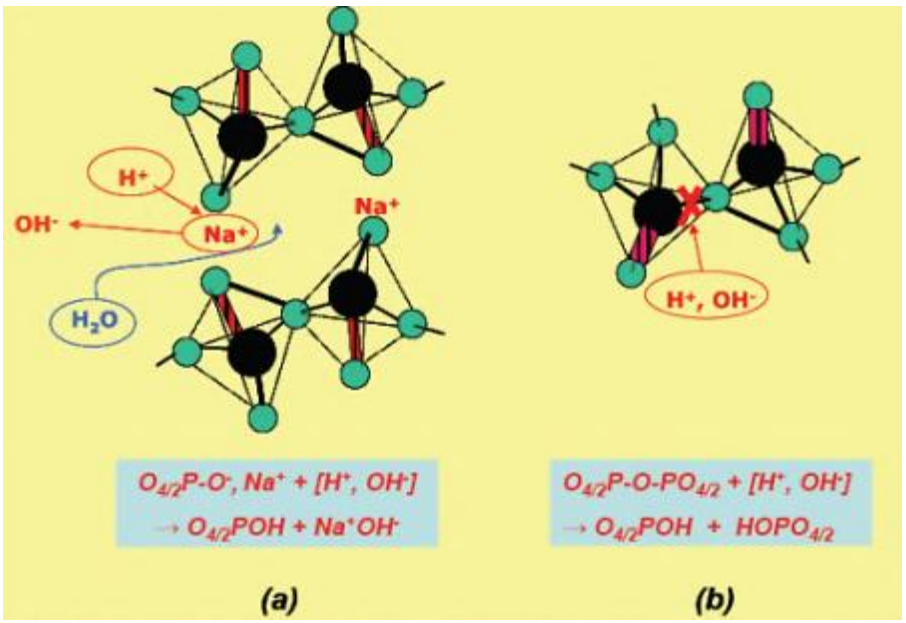



*Figure 21 : Illustration des deux principaux mécanismes d'altération en solution aqueuse d'un verre de phosphate de sodium : a) désalcalinisation et hydratation b) hydrolyse des liaisons P-O-P [VID 10].*

Les verres de phosphate de composition simple possèdent une structure qui est considérée, en comparaison avec les verres de silice, comme moins durable : la force de liaison de Si-O est de 799,6 kJ.mol$^{-1}$ alors que celle de la liaison P-O est de 335 kJ.mol$^{-1}$. Néanmoins, comme il sera détaillé ultérieurement, la durabilité des verres de phosphate peut être améliorée notamment par un ajout d'agent réticulant. La durabilité chimique constitue une des caractéristiques importantes dans le choix du domaine d'application du verre. A titre d'exemple, un verre résorbable est recherché dans le domaine des biomatériaux alors qu'un verre très durable est évidemment nécessaire dans le domaine du nucléaire.

# 2. Verre de phosphate : diverses applications selon leur formulation

## *2.1 Applications et propriétés des verres de phosphate*

Les verres de phosphate sont largement étudiés à travers le monde. Ceux-ci sont utilisés dans divers domaines pour leurs propriétés de solubilité (ou durabilité) en milieu aqueux, optique, dilatation thermique ou bien encore de conduction électrique. Le choix de la formulation (oxyde modificateur, agent réticulant, …) joue un rôle prépondérant dans l'obtention ou pas de certaines propriétés. Les domaines dans lesquels les verres de phosphates sont les plus employés sont les suivants :

- Les biomatériaux : Les verres de phosphate sont utilisés dans le domaine médical pour deux applications principales. La première vient du fait que les os humains ont une composition à base de phosphate de calcium (apatite appartenant au système $CaO$-$P_2O_5$-$H_2O$). De ce fait, les verres [*GRO 98*] ou vitrocéramiques [*VOG 87*] capables d'évoluer sous l'influence des fluides biologiques en apatite sont utilisés comme substituant osseux. Par ailleurs, les verres de phosphate de calcium, selon leur composition, ont une forte solubilité et sont donc utilisés comme matériau résorbable pour les fils de sutures [*BIT 05*].

- L'optique : Dans ce domaine, ils sont employés pour leurs propriétés de transparence dans l'ultraviolet, leur grande fenêtre de transmission [*GRA 84*] et leur faible variation d'indice en fonction de la température [*AST 09*]. Contrairement aux monocristaux, les verres de phosphate sont plus faciles à élaborer et offrent une plus grande gamme de compositions. Dans le domaine de l'optique, les compositions sont à base de bore ($B_2O_3$), de niobium ($Nb_2O_5$) et de phosphore ($P_2O_5$). Il est possible d'améliorer les propriétés par dopage avec des terres rares comme l'erbium ou l'ytterbium pour les applications en télécommunication [*LAP 99*] ou le néodyme pour les lasers à haute puissance [*CAM 00*].

- L'électronique : Les verres de phosphate sont ici utilisés dans deux cas. Le premier, pour leur fort coefficient de dilatation thermique qui permet d'en faire des verres de scellement. Ce coefficient de dilatation, d'environ $18.10^{-6}$ $K^{-1}$ pour un verre de phosphate [*PEN 91*], est de l'ordre de celui d'un métal tel que l'aluminium ($\alpha_{Al} = 23{,}8.10^{-6}$ $K^{-1}$). Le deuxième cas est en lien avec leur conductivité électrique pour des applications comme électrolyte (typiquement pour des verres à base d'argent). Cette dernière application sera plus particulièrement développée dans le paragraphe suivant.

- Le nucléaire : Les ferro-phosphates, tels que les verres des systèmes $Na_2O$-$Fe_2O_3$-$P_2O_5$ [*DAY 98*, *MES 99*] ou PbO-$Fe_2O_3$-$P_2O_5$ [*SAL 84*, *SAL 86*] sont employés, en recherche et développement, dans le domaine du nucléaire. Les résultats d'altération publiés en 1999 par Mesko *et al.* [*MES 99*] ont notamment mis en évidence l'impact de l'agent réticulant ($Fe_2O_3$ dans le cas de leurs travaux) sur la durabilité à 90°C à 64 jours. Celle-ci s'améliore de 8 ordres de grandeur, atteignant $4{,}5.10^{-3}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour un taux en $Fe_2O_3$ de 30 % molaire. De plus, les verres de phosphate, contrairement aux verres borosilicatés de référence, sont élaborables à basse température (<900°C).

### *2.2 Verres de phosphate à l'iode : conducteurs ioniques*

Les verres du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$, de par la présence d'iodure d'argent qui est un électrolyte fort, possèdent une conductivité électrique plus élevée, aux alentours de $10^{-2}$ $(\Omega.cm)^{-1}$, que les verres du binaire $Ag_2O$-$P_2O_5$ (électrolyte faible) qui ont une conductivité de l'ordre de $10^{-6}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ à 25°C [*CHI 83*, *MAL 80*, *SEK 89*]. Les travaux de Minami *et al.* [*MIN 77*] ont mis en évidence une relation entre le taux en iodure d'argent et la conductivité électrique dans les systèmes vitreux de formule $xAgI\text{-}(1\text{-}x)Ag_\alpha P_\beta O_\gamma$ : le logarithme de la conductivité est croissant en fonction du taux x en AgI. D'autres paramètres comme l'état, cristallin ou vitreux, ou la température, influent sur la conductivité : celle-ci est plus importante dans un matériau vitreux (plus de mobilité) et est croissante en fonction de la température (plus d'agitation) (Figure 22). Il a, en outre, été démontré récemment, par EXAFS au seuil K de l'iode, que la conductivité électrique augmentait avec la distance Ag-I [*SAN 08*]. Pour un verre de composition molaire $xAgI\text{-}(1\text{-}x)$ $AgPO_3$, lorsque la distance évolue de 2,79 Å à 2,81 Å, la conductivité électrique à 25°C passe de $10^{-4,8}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ à $10^{-2}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ [*MIN 77*, *SAN 08*, *BHA 04*]. Cette augmentation est due à l'introduction d'iodure d'argent et à la forte mobilité de l'ion $Ag^+$ dans le réseau ainsi créé. Par ailleurs, pour les formes cristallisées d'AgI, l'évolution de la conductivité est, comme pour les verres, corrélée à l'évolution de la distance Ag-I : de $10^{-5}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ pour la phase β à

25°C à 1 $(\Omega.cm)^{-1}$ pour la phase α, ce qui correspond respectivement à des distances Ag-I de 2,81 Å et 2,83 Å.

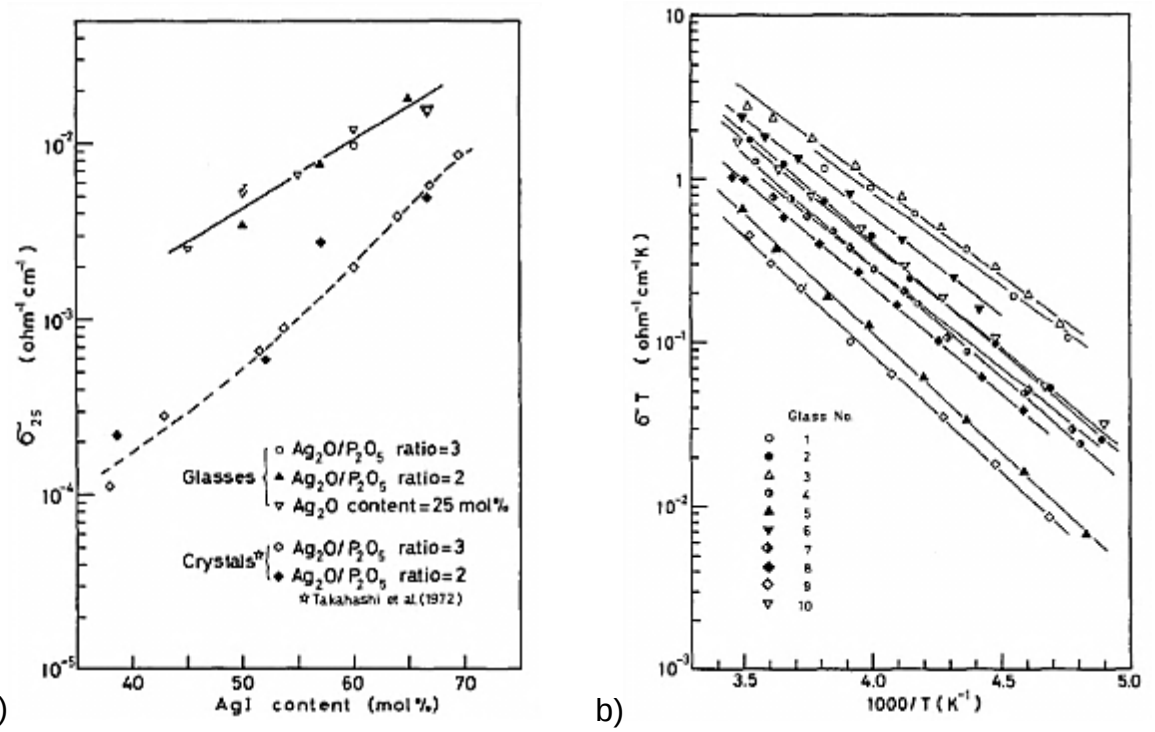



*Figure 22 : Variation de la conductivité électrique de verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ en fonction du taux en AgI (a) et de la température (b) [MIN 77].*

## *2.3 Verre de phosphate d'argent à l'iode : intérêt pour un conditionnement de l'iode en tant que déchet nucléaire*

### *2.3.1 Le système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ : point de départ du conditionnement de l'iode dans une matrice phosphate*

Parmi les verres d'oxydes présentés précédemment, seuls les verres à base d'oxyde d'argent ont été décrits comme pouvant présenter un potentiel pour un conditionnement spécifique de l'iode. Les études récentes, faisant suite à celle de Minami *et al.* [*MIN 77*] entamées en 1977, ont montré la possibilité d'incorporer de forts taux en iode (50 % mol. en AgI ce qui équivaut à 33 % mass. en iode ou 1,65 g.cm$^{-3}$ en iode [$\%\, vol.I\ (g.cm^{-3}) = \%\, mass.I \times densité\ matériau$]) dans des verres du système ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ *[FUJ 99, OHU 04, SAK 08*]. Ces verres ont été élaborés en une seule fusion.

Les travaux de Sakuragi *et al.* [*SAK 08*] ont porté plus en détail sur la durabilité de ces matrices et leurs mécanismes d'altération. Un verre de référence, correspondant à la composition molaire 3AgI-2$Ag_2O$-$P_2O_5$, a plus particulièrement été étudié (Figure 23). A l'élaboration, de par leur basse température de fusion, entre 350 et 450°C, il a été mis en évidence l'absence de volatilisation d'iode. Les tests de durabilité ont montré, la formation d'une pellicule d'altération constituée d'iodure d'argent en surface du verre, à laquelle ces auteurs prêtent des capacités protectrices qui vont limiter l'hydrolyse du cœur du verre et donc le relâchement des éléments dans l'environnement.

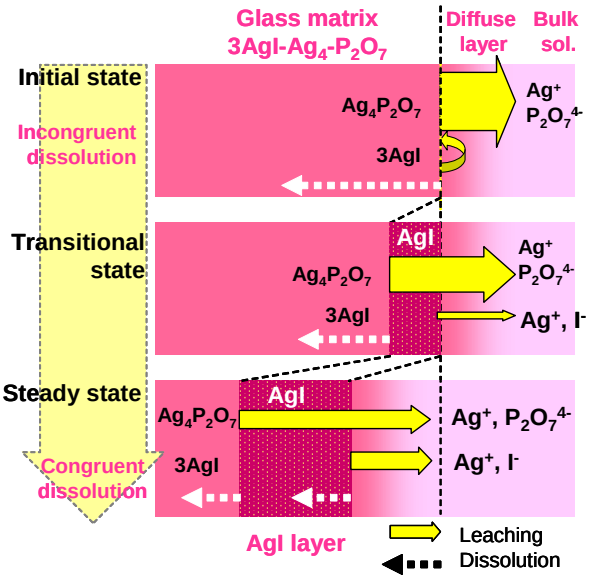



*Figure 23 : Schéma du mécanisme d'altération du verre 3AgI-2$Ag_2O$-$P_2O_5$ [SAK 08].*

Sur la base du relâchement en phosphore, une vitesse de 0,145 $g.m^{-2}.j^{-1}$ a pu être déterminée pour une température de 35°C en eau initialement pure au bout de 14 jours d'altération en mode statique (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). Ce sont principalement ces résultats qui ont permis d'accréditer l'idée selon laquelle ce type de composition pourrait présenter un intérêt pour un conditionnement spécifique de l'iode dans le cadre d'une application au secteur nucléaire.

L'altération à 35°C diffère, de par sa faible température, de celle généralement utilisée pour la mesure de vitesse en régime d'altération initial des matrices de conditionnement, soit 90-100°C en milieu renouvelé. Cela s'explique par le caractère non thermogène de l'iode, contrairement aux verres de conditionnement habituellement étudiés qui, eux, sont thermogènes (présence de produits de fission dégageant de la chaleur). Toutefois, cet abaissement de la température pour les tests de lixiviation est ici principalement imposé par une faible température de transition vitreuse, 55°C, telle qu'elle a été évaluée par les équipes d'Ohuchi [*OHU 04*] et confirmée depuis par des travaux menés au CEA de Marcoule et à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille. Elle est un inconvénient majeur concernant la stabilité thermique et notamment dans le cas où des colis thermogènes seraient stockés à proximité sur le site de stockage géologique, réchauffant le milieu. Les possibilités de stockage pourraient donc s'en trouver limitées. Au-delà de ces considérations, l'acceptation même d'un verre possédant une aussi faible température de transition vitreuse sur un site de stockage géré par l'ANDRA pourrait ne pas être assurée.

### *2.3.2 Adaptation de la formulation ou comment améliorer les propriétés d'un verre de phosphate*

Un des objectifs clé de notre travail est d'optimiser la formulation des verres de phosphate précédents afin d'en augmenter la température de transition vitreuse (au moins jusqu'à 100°C). D'après l'analyse bibliographique, trois stratégies peuvent être adoptées : la diminution du taux en AgI, la diminution du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ et/ou l'ajout d'un agent réticulant.

Dans la littérature, seuls les taux élevés en AgI ont été étudiés (supérieurs à 20 % molaire en AgI) car ces compositions ont plus d'intérêt en termes de conductivité électrique. D'après ces données, quel que soit le rapport molaire $Ag_2O/P_2O_5$, le taux d'incorporation en AgI dans le verre n'excède pas 66 % molaire. Cette limite

apparente a été expliquée par les travaux de Tomasi *et al.* [*TOM 02*] qui montrent que pour un taux supérieur à 66 % molaire en AgI, un composé de rapport $n(I)/n(Ag_2O+P_2O_5) = 2$ cristallise et l'AgI en excès ne se dissout plus dans le réseau : il y a dévitrification. Les faibles taux n'ont été étudiés que pour le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ égal à 1 (Figure 24). D'après les travaux de Sidebottom [*SID 00*], pour un verre de type $xAgI-(1-x)AgPO_3$, avec donc un rapport $Ag_2O/P_2O_5$ égal à 1, la diminution du taux en iode de 60 % molaire à 30 % molaire en AgI augmente la température de transition vitreuse ($T_g$) de 65°C ($0,6AgI-0,4AgPO_3$) à 121°C ($0,3AgI-0,7AgPO_3$). D'après les travaux de Grosclaude *et al.* [*GRO 92*], lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ diminue de 2 à 1 (du pyrophosphate à un métaphosphate), pour un taux fixe en iode de 50 % mol. en AgI, la $T_g$ évolue de 70°C à 80°C.

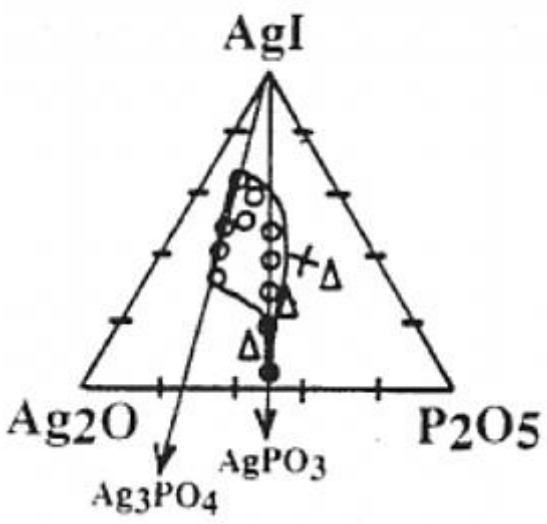



*Figure 24 : Diagramme de vitrification dans les sytèmes $AgI-Ag_2O-P_2O_5$ ;*
*O : verre – Δ : vitro-cristallin – X :cristal [MIN 79].*

La troisième stratégie pour augmenter la température de transition vitreuse consiste à renforcer la réticulation du réseau afin d'obtenir une matrice plus stable thermiquement tout en permettant d'améliorer la durabilité chimique. Cette stratégie est déjà utilisée dans le domaine de la recherche pour le conditionnement des déchets [*DAY 98*]. Celle-ci a également été développée pour des phosphates de sodium (cf. Chapitre I § III.2.1). Signalons que la durabilité chimique d'un verre de phosphate est améliorée par substitution de $P_2O_5$ par $Al_2O_3$ mais se dégrade par insertion de $SiO_2$ ou $B_2O_3$. En effet, pour un verre de composition molaire $40Na_2O-60P_2O_5$, des mesures de durabilité en milieu aqueux réalisés en statique à 30°C pendant 24h [*GAO 04*], ont montré que la substitution équi-molaire de 10 % mol. de $P_2O_5$ par 10 % mol. d'$Al_2O_3$ permet d'abaisser la vitesse initiale d'altération de 22 $g.m^{-2}.j^{-1}$ à 1 $g.m^{-2}.j^{-1}$. En revanche, lors d'une substitution identique par $SiO_2$ ou $B_2O_3$, la vitesse initiale se détériore jusqu'à atteindre respectivement 3000 $g.m^{-2}.j^{-1}$ et 55 $g.m^{-2}.j^{-1}$. Par conséquent, la stratégie consistant à ajouter un agent réticulant tel que l'alumine peut être envisagée afin d'améliorer la durabilité chimique du verre.

Nous avons donc fait le choix d'ajouter un agent réticulant, $Al_2O_3$, dans le ternaire $AgI-Ag_2O-P_2O_5$ afin de réticuler le réseau. Cette approche reste cohérente avec la littérature sur les verres de phosphates d'argent (système $Ag_2O-P_2O_5$) qui recense des travaux où ces matériaux sont réticulés par l'aluminium [*BRA 92*]. Ces études mettent en avant des avantages du point de vue thermique (comme l'augmentation de la $T_g$) mais aussi du point de vue structural par un renforcement du réseau en créant des liaisons oxygène-aluminium qui sont plus fortes que les liaisons oxygène-

phosphore (à 298 K, l'énergie de liaison Al-O (Al en coordinence octaédrique) est de 512 kJ.mol$^{-1}$ contre 335 kJ.mol$^{-1}$ pour la liaison P-O). Ce renforcement du réseau permet d'améliorer la durabilité chimique [*ELH 03*]. A notre connaissance, il n'existe cependant aucune donnée sur des verres de phosphates d'argent contenant de l'iode dont le réseau aurait été réticulé par $Al_2O_3$.

# IV. Conclusion

Dans l'hypothèse d'une gestion alternative de l'iode (alternative à sa dilution isotopique), l'analyse bibliographique nous conduit à la conclusion que seul un conditionnement spécifique de l'élément pour un stockage en couche géologique profonde pourrait constituer une solution acceptable. Cependant, ce type de conditionnement requiert une matrice présentant un taux d'incorporation en iode élevé (> 5 % mass.), une température d'élaboration « basse », c'est-à-dire inférieure à 700°C (i.e. sans volatilisation significative), une compatibilité avec l'iodure d'argent issu des étapes de piégeage de l'iode et une durabilité chimique élevée. Les verres de phosphates d'argent (système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$) rassemblent un certain nombre de ces avantages. Afin d'améliorer les propriétés thermiques ainsi que la durabilité chimique de ces verres, nos travaux se sont focalisés sur l'influence d'un agent de réticulation du réseau phosphate, en l'occurrence l'alumine (ce qui nous a conduit à l'étude du quaternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$).

Le chapitre suivant décrit l'élaboration et la caractérisation microstructurale de tels verres.

# REFERENCES


***[AFN 97]*** ***AFNOR****, Norme XP-X-30-419, "Déchets silicatés obtenus par fusion – Essai d'altération au contact d'une solution aqueuse non renouvelée et visant des conditions stationnaires", Novembre1997*

***[AFN 02]*** ***AFNOR****, Norme XP-X-30-450, "Déchets – Vitrifiats silicatés – Essai de détermination en fonction du temps de la vitesse de dissolution au contact d'une solution aqueuse de composition spécifiée suivant un scénario et renouvelée régulièrement à un débit supérieur au débit critique", Juin 2002*

***[AND 05]*** ***A.N.D.R.A.****, "Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse », Dossier Argile 2005, Chap. 6 (2005), p. 211*

***[AND 12]*** ***A.N.D.R.A.****, Inventaire nationale 2012 des matières et déchets radioactifs, 2012*

***[AST 09]*** ***Astrath N.G.C., Barboza M.J., Medina A.N., Bento A.C., Baesso M.L., Silva W.F., Jacinto C., Catunda T.****, "Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd3+-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements", J. Appl. Phys., 073511,* ***106****[7] (2009), pp.1-6*

***[AUD 06]*** ***Audubert F. et coll. (CEA), Savariault J.M. et coll. (CNRS)*** *Présentation orale : "Atelier GDR NOMADE : conditionnement spécifique" 24-25/01/2006, Avignon (France)*

***[BAB 80]*** ***Babad H., Stachan D.M.,*** *"Method for immobilizing radioactive iodine present as alkali metal iodide(s) or iodate(s) immobilized by formation of a sodalite or similar compound", US Pat. (1980) 4229317A*

***[BAE 89]*** ***Baehr W.****, "Procédés industriels de vitrification des solutions de déchets liquides de haute activité", Bulletin AIEA,* ***4*** *(1989), pp. 43-46*

***[BAT 98]*** ***Bataille C., Galley R.****, "Rapport de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques", Rapport n°612, (1998)*

***[BEN 79]*** ***Benes J.****, "Sorption of iodide-ions on ferric-oxyde", Collect. Czech. Chem. Commun.,* ***44****[5] (1979), pp. 1552-1558*

***[BIT 05]*** ***Bitar M., Knowles J.C., Lewis M.P., Salih V.****, "Soluble phosphate glass fibres for repair of bone-ligament interface", J. Mater. Sci.: Mater. Med.,* ***16****[12] (2005), pp. 1131-1136*

***[BRA 92]*** ***Branda F., Costantini A., Buri A.****, "Thermal and electrical properties of $Ag_2O$-$M_2O_3$-$P_2O_5$ glasses ($0.65 \leq Ag_2O/P_2O_5 \leq 1.5$ ; M=Al, B ; $M_2O_3/P_2O_5 \leq 0.36$)", Thermochim. Acta.,* ***199*** *(1992), pp. 57-62*

***[BRO 86]*** ***Browne E, Firestone R****, "Table of radioactive isotopes", Shirley V Ed, Wiley-Intersci. Public. (1986)*

***[BRO 93]*** ***Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L.****, "Nature of alumina in phosphate glass: II.Structure of sodium aluminophosphate glass", J. Am. Ceram. Soc.,* ***76****[4] (1993), pp. 919-928*

***[BRU 82]*** ***Bruzzone C.****, "Epuration des effluents gazeux des installations nucléaire : piégeage de l'iode", Séminaire de la société française de radioprotection sur la ventilation des installations, Société française de radioprotection, 22-26/03/1982, Pierrelatte (France)*

***[BUN 84]*** ***Bunker B.C., Arnold G.W., Wilder J.A.***, *"Phosphate glass dissolution in aqueous solutions", J. Non-Cryst. Solids,* ***64*** *(1984), pp. 291-316*

***[CAM 00]*** ***Campbell J.H., Suratwala T.I.***, *"Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers", J. Non-Cryst. Solids,* ***263-264*** *(2000), pp. 318-341*

***[CAM 11]*** ***Campayo L., Grandjean A., Coulon A., Delorme R., Vantelon D., Laurencin D.***, *"Incorporation of iodates into hydroxyapatites: a new approach for the confinement of radioactive iodine", J. Mater. Chem.,* ***21*** *(2011), pp. 17609-17611*

***[CAR 96]*** ***Carpena J., Audubert F., Lacout J.L.***, *"Process for the conditioning of radioactive iodine, particularly iodine 129, using an apatite as the confinement matrix", Patent WO (1996) 1996018196A*

***[CEA 06]*** ***Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives***, *"Séparation poussée et transmutation, comportement à long terme des déchets vitrifies : 15 ans d'avancées scientifiques", www.cea.fr, (2006)*

***[CHI 83]*** ***Chiodelli G., Campari G., Flor G., Magistris A.***, *"Ion transport and structure in silver borate glasses", Solid State Ionics,* ***8*** *(1983), p. 311*

***[CLE 02]*** ***Clefs CEA***, ***46*** *(Printemps 2002), pp. 82-84*

***[CLE 10]*** ***Clefs CEA***, ***59*** *(Eté 2010), pp. 17-21 ; 23*

***[CNE 03]*** ***C.N.E****. (Commission Nationale d'Evaluation), "Rapport d'évaluation", (2003)*

***[DAL 88]*** ***Dalba G., Fornasini P., Fontana A., Rocca F., Burattini E.***, *"Exafs structural studies on* $(AgI)_x(Ag_2O.4B_2O_3)_{1-x}$ *glasses", Solid State Ionics,* ***28-30*** *(1988), pp. 713-716*

***[DAL 03]*** ***Dalba G., Fornasini P., Fontana A., Grisenti R., Beccara S.A., Daldosso N., Sanson A., Rocca F., Monti F., Kuzmin A.***, *"Studies of the temperature dependence of the short range structure and local dynamics in silver borate glasses", Phys. And Chem. of glasses,* ***44*** *(2003), pp. 75-78*

***[DAY 98]*** ***Day D.E., Wu Z., Ray C.S., Hrma P.***, *"Chemically durable iron phosphate glass wasteforms", J. Non-Cryst. Solids,* ***241*** *(1998), pp. 1-12*

***[ELH 03]*** ***El Hadrami A., Mesnaoui M., Maazaz M., Videau J.-J.,*** *"Kinetic dissolution of phosphate glasses containing toxic heavy metals", J. Non-Cryst. Solids,* ***331****, (2003), pp. 228-239*

***[FUJ 99]*** ***Fujihara H., Murase T., Nisli T., Noshita K., Yoshida T., Matsuda M.***, *"Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using* $AgI\text{-}Ag_2O\text{-}P_2O_5$ *Glass System", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* ***556*** *(1999), pp. 375-382*

***[FUK 96]*** ***Fukui M., Fujikawa Y., Satta N.***, *"Factors Affecting Interaction of Radioiodide and Iodate Species with Soil", J. Environ. Radioact.,* ***31****[2] (1996), pp. 199-216*

***[FUR 98]*** ***Fuhrmann M.***, *"Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) and* $^{125}I$ *tracer sorption experiments", App. Geochem.,* ***13*** *(1998), pp. 127-141*

***[GAO 04]*** ***Gao H., Tan T., Wang D.****, "Effect of composition on the release kinetics of phosphate controlled release glasses in aqueous medium", J. Control. Rel.,* ***96*** *(2004), pp. 21-28*

***[GAU 04]*** ***Gaucher E., Robelin C., Matray J.M., Négrel G., Gros Y., Heitz J.F., Vinsot A., Rebours A., Cassagnabère A., Bouchet A.****, "ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling 2004", Phys. Chem. Earth,* ***29*** *(2004), pp. 55-77*

***[GIL 89]*** ***Giliam M.****, "Solubility and stability of inorganic iodides. Candidates waste forms for iodine-129", Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes, ASTM, Philadelphie, Etats-Unis, CONF-870511,* ***437*** *(1989), p. 287*

***[GRA 84]*** ***Gray P., Klein L.C.****, "Optical spectra of sodium phosphate glasses", J. Non-Cryst. Solids,* ***68****[1] (1984), pp. 75-86*

***[GRO 92]*** ***Grosclaude F., Maludani J.P., Rousselot C., Mercier R., Tachez M.,*** *"Comportement thermique des verres* $(AgPO3)_{1-x}$-$(AgI)_x$*. AgI inhibiteur de cristallisation", Journal de Physique IV, Colloque C2, supplément au Journal de Physique III,* ***2*** *(1992), pp. 215-218*

***[GRO 98]*** ***De Groot K., Wolke J.G.C., Jansen J.A.****, "Calcium phosphate coatings for medical implants", Proc. IME H J. Eng. Med.,* ***212****[2] (1998), pp. 137-147*

***[GUI 11]*** ***Guillemette A.****,* Rapport *"Iode 129, rejets associés aux opérations de retraitement des combustibles irradiés et données environnementales", Groupe de travail GNRC (Groupe radioécologie Nord Cotentin), Février 2011*

***[GUI 11a]*** ***Guittonneau C., Gin S., Godon N., Mestre J.P., Dugne O., Allegri P.****, "A 25-year laboratory experiment on French SON68 nuclear glass leached in a granitic environment-First investigations", J. Nucl. Mat.,* ***408*** *(2011), pp. 73-89*

***[GUY 02]*** ***Guy C., Audubert F., Lartigue J-E, Latrille C., Advocat T., Fillet C.*** *"New conditioning for separated long-lived radionuclides", C.R. Physique 3, (2002), pp. 827-837*

***[HAM 88]*** ***Hamon D.,*** *"Etude bibliographique du piégeage de l'iode sur support solide" Note Technique CEA, SCPR/88/13, (1988)*

***[HOG 83]*** ***Hogarth C.A., Novikov A.A.****, "A study of optical absorption edges in copper-calcium phosphate glasses containing iodine", J. Phys. D: Appl. Phys.,* ***16*** *(1983), pp. 675-678*

***[IAE 03]*** ***International Atomic Energy Agency (I.A.E.A.)****, Radioactive Waste Management Glossary, 4th Edition, Vienna, (2003)*

***[JOL 85]*** ***Jolivet P., Zellner E.****, "Présentation de la mordénite échangée à l'argent et définition du programme d'essais", Note technique CEA, SDP/85/16, (1985)*

***[KAS 93]*** ***Klaska P., Zhang X.H., Lucas J.****, ""High-Tg" Germanium Tellurium halide glasses", J. Non-Cryst. Solids,* ***161*** *(1993), pp. 297-300*

***[LAF 10]*** ***Lafond E. (E.N.S.C.I. Limoges)****, "Potentialités des ciments sulfo-alumineux pour la rétention des ions iodure",* ***Rapport de stage, Stage***

*réalisé au CEA Marcoule entre Février et Septembre 2010 (responsable CEA : Mme Céline CAU DIT COUMES)*

***[LAP 99]*** ***Laporta P., Taccheo S., Longhi S., Svelto O., Svelto C.**, "Erbium–ytterbium microlasers: optical properties and lasing characteristics", Opt. Mater., **11**[2-3] (1999), pp. 269-288*

***[LI 91]*** ***Li M.H., Hua Z.X., Lucas J.**, ""High-Tg" Tellurium Selenium halide Glasses", J. Non-Cryst. Solids, **135**[1] (1991), pp. 49-54*

***[LID 04]*** ***Lide D.R.**, Handbook of Chemistry and Physics, 85$^{th}$ edn.(CRC PRESS, Boca Raton (Florida (USA)), (2004-2005)*

***[LOI 91]*** *Loi **n°91-1381** du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs*

***[LOI 06a]*** *Loi **n°2006-686** parue au Journal Officiel du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire*

***[LOI 06b]*** *Loi **n°2006-739** parue au Journal Officiel du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs*

***[LUC 90]*** ***Lucas J., Zhang X.H.**, "The tellurium halide glasses", J. Non-Cryst. Solids, **125**[1-2] (1990), pp. 1-16*

***[MAL 80]*** ***Malugani J.P., Robert G., Mercier R.**, "Etude comparative des verres $AgPS_3$-AgX et $AgPO_3$-AgX avec X = I, Br", Mater. Res. Bull., **15**[6] (1980), pp. 715-720*

***[MIN 77]*** ***Minami T., Takuma Y., Tanaka M.**, "Superionic Conducting Glasses: Glass Formation and Conductivity in the AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ System", J. Electrochem. Soc., **124**[11] (1977), pp. 1659-1662*

***[MIN 79]*** ***Minami T., Tanaka M.**, "Formation region and high ionic conductivity of glasses in the Systems AgX-$Ag_20$-$P_20_5$ (X = I, Br, Cl)", Rev. Chim. Minér., **16** (1979), pp. 283-292*

***[MES 99]*** ***Mesko M.G., Day D.E.**, "Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass", J. Nucl. Mater., **273** (1999), pp. 27-36*

***[MUR 90]*** ***Muramatsu Y., Uchida S., Ohmomo Y.**, "Determination of I-129 and I-127 in soil and tracer experiments", J. Radioanal. Nucl. Chem., **138**[2] (1990), pp. 377-384*

***[OHU 04]*** ***Ohuchi J. et al.** "Low temperature vitrification of iodine using AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ glass system" RWMC-CEA Workshop Nov3-5 2004 (Marcoule, France)*

***[PAS 57]*** ***Pascal P.,**, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Ed. Maison et C$^{ie}$,Paris, Tome II, III, V et VIII (1957)*

***[PEN 91]*** ***Peng Y.B., Day D.E.**, "High thermal Expansion phosphate glasses", Glass Technology, **32**[6] (1991), pp. 166 & 200-205*

***[RAP 99]*** ***Rapin J.P., Walcarius A., Lefevre G., François M.**, "A Double-Layered Hydroxide, 3CaO.$Al_2O_3$.$CaI_2$.10$H_2O$", Acta Cryst. C, **55** (1999), pp. 1957-1959*

***[SAK 08]*** ***Sakuragi T., Nishimura T., Nasu Y., Asano H., Hoshino K., Iino K.,** "Immobilization of Radioactive Iodine using AgI Vitrification Technique for the TRU Wastes Disposal: Evaluation of Leaching and Surface*

*Properties", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Sheffield (England), **1107** (2008), pp. 279-286*

***[SAL 84]*** ***Sales B.C., Boatner L.A.**, "Lead-Iron Phosphate Glass: A Stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste", Science, **226**[4670] (1984), pp. 45-48*

***[SAL 86]*** ***Sales B.C., Boatner L.A.**, "Physical and chemical characteristics of lead-iron phosphate nuclear waste glasses", J. Non-Cryst. Solids, **79**[1-2] (1986), pp. 83-116*

***[SAN 08]*** ***Sanson A., Rocca F., Armellini C., Dalba G., Fornasini P., Grisenti R.**, "Correlation between I-Ag distance and ionic conductivity in AgI-doped fast-ion-conducting glasses", Phys. Rev. Lett., 155901, **101** (2008), pp. 1-4*

***[SCH 84]*** ***Scheele R.D., Burger L.L., Wiemers K.D.**, "Leach resistance of iodine compounds in Portland cement", Am. Chem. Soc., **246** (1984), p. 373*

***[SEK 89]*** ***Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A., Tonokawa M.**, "Normal vibrations of two polymorphic forms of TeO2 crystals and assignments of Raman peaks of pure TeO2 glass", Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbushi, J. Ceram. Soc. Jap., **97**[12] (1989), pp.1435-1440.*

***[SID 00]*** ***Sidebottom D.L.**, "Influence of cation constriction on the ac conductivity dispersion in metaphosphate glasses", Phys. Rev. B, **61** [21] (2000), pp. 14508-14516*

***[TAK 04]*** ***Takeshita K., Azegami Y.**, "Developement of thermal swing adsorption (TSA) process for complete recovery of iodine in dissolver off-gas", J. Nucl. Sci. and Technol., **41**[1] (2004), pp. 91-94*

***[TOM 02]*** ***Tomasi C., Mustarelli P., Magistris A., Ricci O.**, "Devitrification and Phase Equilibria in the xAgI (1 - x)$AgPO_3$ System", J. Phys. Chem. B, **106** (2002), pp. 2962-2966*

***[TRI 07]*** ***Tricot G., Montagne L., Delevoye L., Palavit G.**, "Recent advances in solid state NMR of polymeric phosphate materials", Inorganic Polymers, **13** (2007), pp. 663-710*

***[VAU 09]*** ***Vaudano A., Payot F., Donnarel J.-P., Devisme F.**, "Procédé de régénération d'un filtre solide à iode", Brevet français FR2948033, 21-01-2011*

***[VID 10]*** ***Videau J-J., Le Flem G.**, "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)*

***[VOG 87]*** ***Vogel J., Höland W., Vogel W.** "Phosphate glass ceramic for biological and medical applications", US Patent (1987) 4698318A*

# CHAPITRE II : ETUDES MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE DES MATRICES ISSUES DU SYSTEME $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

Les synthèses des verres doivent être adaptées à la composition (composé à immobiliser) et tenir compte de différentes contraintes comme la volatilité, la réactivité du fondant, le caractère réfractaire des oxydes, la sensibilité à la cristallisation, etc. Dans le cas du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$, la température de synthèse ainsi que la vitesse de refroidissement ont été examinées dans le but d'éviter la volatilisation de l'iode et la dévitrification du verre.

## I. Mise au point d'une technique d'élaboration de verre permettant l'insertion conjointe d'alumine et d'iodure d'argent dans une matrice de phosphate d'argent.

### 1. Adaptation du protocole d'élaboration aux verres du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

#### *1.1 Protocoles employés pour les verres du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$*

Afin d'élaborer des verres à base de phosphate d'argent pour un conditionnement spécifique de l'iode, les différentes équipes japonaises [*MIN 77, MIN 79, FUJ 99, HAN 03*] ont élaboré le matériau en un seul traitement thermique. Les précurseurs utilisés sont AgI pour l'incorporation d'iode, $AgNO_3$ pour l'incorporation d'$Ag_2O$ ainsi que $NH_4H_2PO_4$ (di-hydrogénophosphate d'ammonium) pour l'apport de $P_2O_5$. Deux méthodes sont décrites dans la littérature :

- Par mélange des précurseurs dans un creuset (généralement en alumine) suivi d'un traitement thermique entre 350 et 700°C selon les auteurs [*FUJ 99, HAN 03*] ; c'est la technique la plus utilisée.
- Par synthèse en ampoule scellée. Cette méthode possible à l'échelle du laboratoire s'avère difficilement transposable à l'échelle industrielle [*MIN 77, MIN 79, DOI 93*] ; cette technique permet des synthèses à plus basse température.

Pour le refroidissement, les verres sont généralement coulés sur une plaque ou dans un moule en acier pour pouvoir rapidement refroidir le mélange et ainsi éviter les séparations de phases. Dans le cas des élaborations en ampoule scellée, elles ne sont utilisables qu'à relativement basse température c'est-à-dire sous vide à 500°C. Cette faible température représente un inconvénient pour la réalisation de verres dans le système choisi ($AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$) car elle ne permet pas une incorporation totale de l'alumine qui s'insère à une température minimum de 900°C.

#### *1.2 Mise en place d'un nouveau protocole pour l'insertion de l'alumine sans volatilisation d'iode*

L'ajout d'un composé réfractaire, *e.g.* l'alumine, nécessite une adaptation du procédé d'élaboration du verre. La synthèse se fera alors en deux étapes : (i) réalisation du précurseur $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ à 900-1000°C, appelé en langage verrier « fritte » ; (ii) ajout de l'iodure d'argent au cours d'un traitement thermique réalisé à plus basse température 600-700°C.

Ce protocole en deux étapes s'apparente au procédé de vitrification utilisé pour le conditionnement des déchets de haute activité dans une matrice borosilicate : dans un premier temps une fritte de verre inactive est élaborée puis celle-ci est mélangée au calcinat (contenant le déchet) avant traitement thermique puis coulée dans un conteneur métallique [*BAE 89*].

## 2. Protocole utilisé

Les composés du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ (avec $Ag_2O/P_2O_5$ = 1 ; 1,66 ; 2 et 3) ont été élaborés à partir du mélange des précurseurs AgI (Alfa Aesar, 99,9 %), $AgNO_3$ (Roth, 99,9 %), $Al(OH)_3$ (Riedel-de-Haën, 99 %) et $(NH_4)_2HPO_4$ (Acros, 99 %).

### *2.1 Synthèse dans le système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$*

Les verres AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ (avec $Ag_2O/P_2O_5$ = 1 ; 1,66 et 3) ont été synthétisés en adaptant le protocole utilisé par Hanaya *et al.* [*HAN 03*] en creusets Pt/Au. Le protocole de Hanaya *et al.* consiste à mélanger les précurseurs AgI, $AgNO_3$ et $(NH_4)_2HPO_4$ puis de calciner le mélange sous air jusqu'à 600°C en suivant une rampe de température de 1°C.min$^{-1}$ suivie d'une isotherme de 3 heures. Le refroidissement se fait sur une plaque en laiton refroidie par un courant d'eau, pour en accélérer la vitesse. Pour notre part, nous avons d'abord réalisé une fritte appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$ en suivant le traitement thermique décrit par Hanaya *et al.*, puis dans un second temps nous avons broyé la fritte et mélangé cette dernière avec de l'iodure d'argent avant de faire subir au mélange un traitement thermique d'une heure à 650°C puis un refroidissement rapide par coulée sur plaque refroidie.

Les verres de phosphates d'argent, où $Ag_2O/P_2O_5$ = 2, nécessitent une synthèse préalable par précipitation en solution aqueuse de $Ag_4P_2O_7$, à partir d'$AgNO_3$ (Roth, 99,9 %) et de $Na_4P_2O_7$ (Alpha Aesar, 98 %).

Pour l'obtention de 2,835 g d'$Ag_4P_2O_7$, il est nécessaire de dissoudre 1,245 g de $Na_4P_2O_7$ et 4,055 g d'$AgNO_3$, respectivement dans 250 cm$^3$ et 100 cm$^3$ d'eau. La solution d'$AgNO_3$ est ensuite versée dans celle de $Na_4P_2O_7$ puis la solution résultante est laissée sous agitation pendant une heure afin d'obtenir un précipité. La suspension ainsi obtenue est filtrée à l'aide d'un Büchner et le précipité est lavé avant d'être séché dans une étuve à 100°C pendant 24 heures. Une vérification par diffraction des rayons X démontre la présence d'une phase d'$Ag_4P_2O_7$ pure (Figure 25).

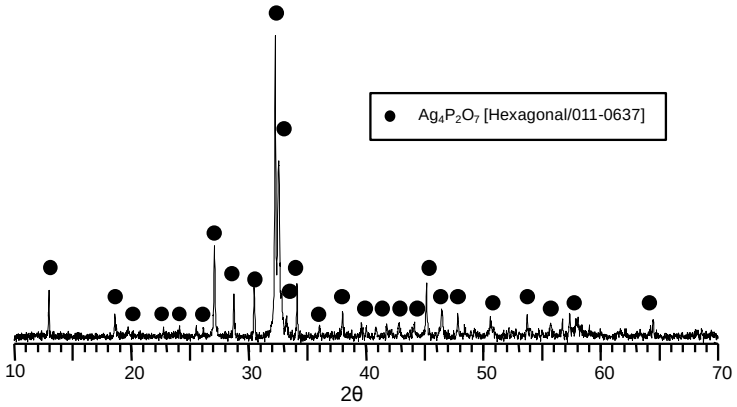



*Figure 25 : Diffractogramme de rayons X d'$Ag_4P_2O_7$ obtenu par précipitation.*

### *2.2 Synthèse dans le système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$*

Les verres contenant de l'alumine ont été synthétisés en deux étapes :

- Elaboration du mélange $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ : synthèse en creuset Pt/Au à 600°C avec une vitesse de 1°C/min, puis isotherme 3 heures destinée à éliminer les groupements nitrates, hydroxyls et ammoniums ; à l'issue du palier à 600°C, le mélange est calciné entre 900 et 1100°C pendant 15-30 minutes, puis coulé sur une plaque en laiton refroidie par un courant d'eau (Figure 26).

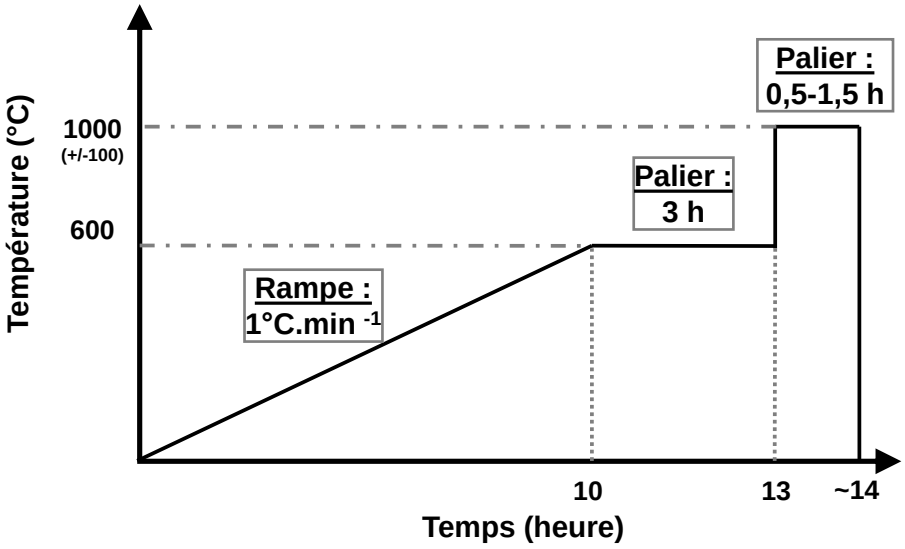



*Figure 26 : Traitement thermique pour l'élaboration des frittes du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$.*

- L'ajout de l'iode se fait au mélange après avoir broyé la fritte de verre préalablement synthétisée. Le mélange pulvérulent est alors traité thermiquement à 650°C pendant une heure dans un creuset Pt/Au, avant d'être coulé sur une plaque en laiton refroidie par eau afin de limiter les phénomènes de cristallisation.

## 3. Conclusion

Sur la base du protocole de Hanaya *et al*, les composés du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ ont été élaborés par mélange d'oxydes avec une calcination à 600°C. Seul l'$Ag_4P_2O_7$ a été obtenu par précipitation.

Pour les composés du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$, afin d'ajouter de l'alumine, élément réfractaire, la fritte a été élaborée entre 900 et 1100°C.

L'incorporation de l'iode sous forme AgI s'est effectuée, quelle que soit la composition de la fritte de départ, par mélange de l'iodure d'argent avec la fritte, suivi d'un traitement thermique d'une heure à 650°C.

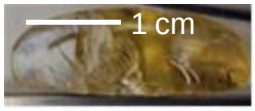
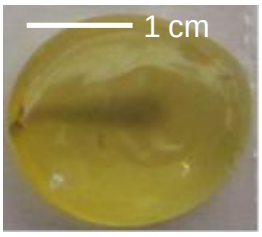
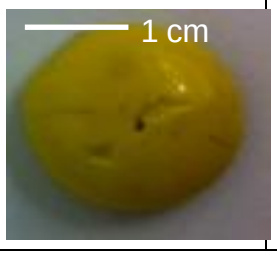
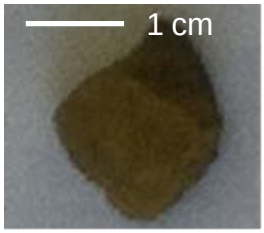
# II. Etudes macroscopique et microscopique des matériaux appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$

Dans la suite de l'étude, pour des questions de lisibilité, une nomenclature a été choisie dans le but de simplifier l'écriture des compositions de verres : le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ sera retranscrit sous la forme du composé cristallin équivalent : $AgPO_3$ pour 1, $Ag_5P_3O_{10}$ pour 1,66, $Ag_4P_2O_7$ pour 2 et $Ag_3PO_4$ pour 3.

## 1. Influence du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ sur l'aptitude à la vitrification du matériau à l'échelle macroscopique

Le tableau 8 présente les macrographies des différents matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ pour des rapports $Ag_2O/P_2O_5$ entre 1 et 3. Ceux-ci ont subi un cycle thermique composé d'une chauffe jusqu'à 600°C avec une vitesse de 1°C/min suivie d'une isotherme de 3 heures et d'une trempe sur plaque refroidie.

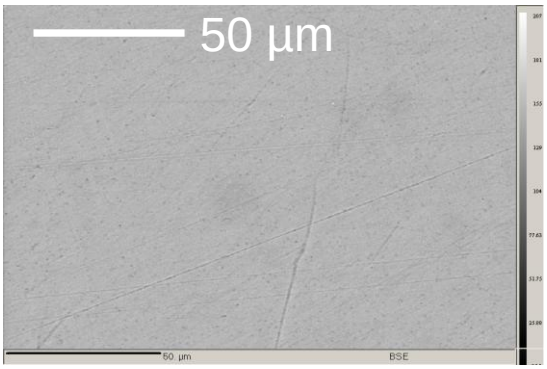
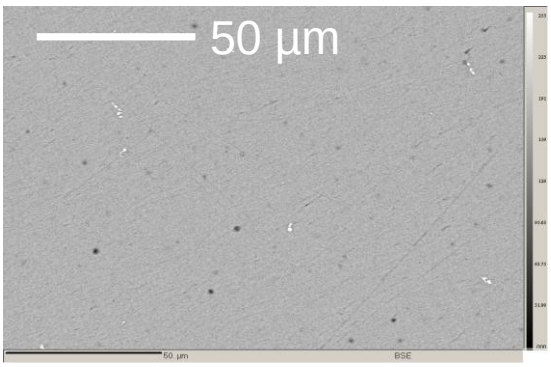
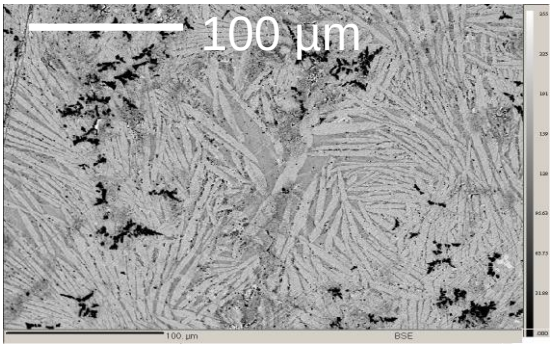
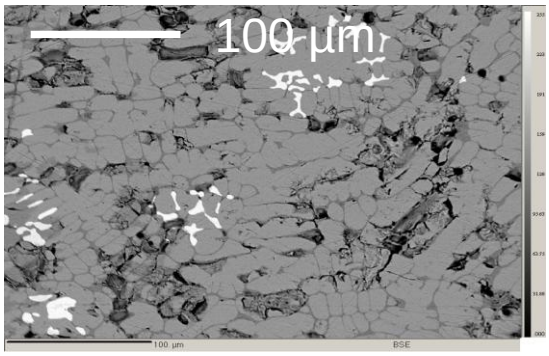
*Tableau 8 : Photographies des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ après traitement thermique.*

| $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$) | $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1,66$) | $Ag_4P_2O_7$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 2$) | $Ag_3PO_4$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 3$) |
|---|---|---|---|
|   |   |   |   |

Seuls $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$ sont obtenus à l'état vitreux, $Ag_4P_2O_7$ et $Ag_3PO_4$ sont quant à eux cristallisés.

La caractérisation à l'échelle microscopique a été réalisée par microscopie électronique à balayage (mode d'imagerie BSE (cf. Annexe II)) dont les résultats sont présentés dans le tableau 9. Ces observations microscopiques confirment les résultats précédents, à savoir qu'$Ag_4P_2O_7$ et $Ag_3PO_4$ sont cristallisés (et multiphasés) et $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$ sont homogènes et vitreux.

*Tableau 9 : Images BSE de la microstructure des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$.*

| $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$) | $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1{,}66$) |
|---|---|
|   |   |
| $Ag_4P_2O_7$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 2$) | $Ag_3PO_4$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 3$) |
|   |   |

Le tableau 10 résume les compositions molaires et massiques des verres *$AgPO_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$*, obtenues par microsonde de Castaing (cf. Annexe III). Quelle que soit la composition, on note une adéquation entre les compositions théoriques et mesurées ce qui met en évidence qu'il n'y a pas eu de volatilisation au cours de l'élaboration.

*Tableau 10 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des verres $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$.*

| Echantillon | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag_2O/P_2O_5$ | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | O (% mass. +/- 1) |
| $AgPO_3$ | 1,00 (*0,97*) | 50,0 (*49,2*) | 50,0 (*50,8*) | 57,7 (*57,0*) | 16,6 (*16,9*) | 25,7 (*26,1*) |
| $Ag_5P_3O_{10}$ | 1,67 (*1,67*) | 62,5 (*62,5*) | 37,5 (*37,5*) | 68,1 (*68,1*) | 11,7 (*11,7*) | 20,2 (*20,2*) |

## 2. Conclusion

Le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ a un effet important sur le degré de vitrification des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$. Lorsque celui-ci est inférieur à 2 (*$AgPO_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$*), les phosphates d'argent élaborés par traitement thermique à 600°C sont des verres. Pour les rapports $Ag_2O/P_2O_5$ supérieurs à 2 (*$Ag_4P_2O_7$* et *$Ag_3PO_4$*), le matériau est cristallin.

# III. Etudes macroscopique et microscopique des systèmes $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

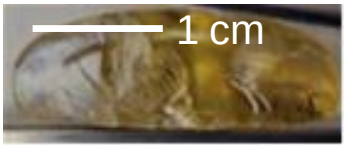
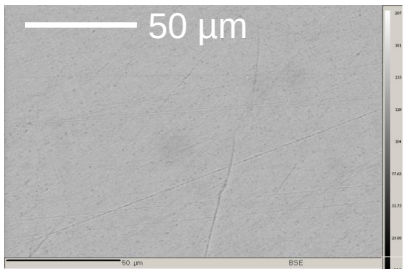
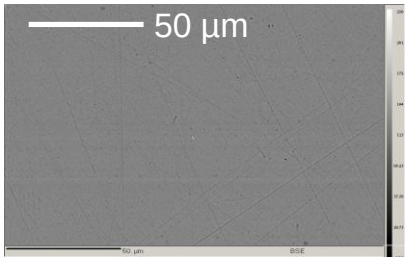
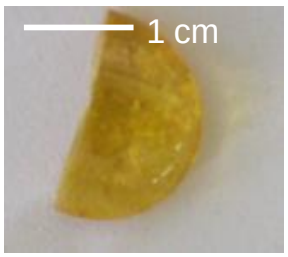
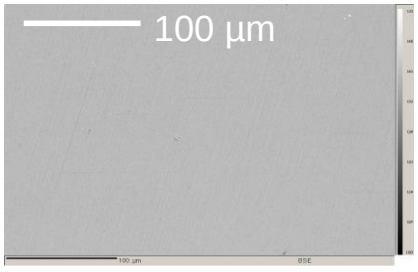
La nomenclature choisie pour l'écriture des compositions du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ se base sur celle des compositions du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ :

- Le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ sera retranscrit sous la forme du composé cristallin équivalent : $AgPO_3$ pour 1, $Ag_5P_3O_{10}$ pour 1,66, $Ag_4P_2O_7$ pour 2 et $Ag_3PO_4$ pour 3.
- La teneur en alumine (pourcentage molaire de la fritte) sera indiquée, le cas échéant, à droite : à titre d'exemple, 3 % molaire d'alumine dans un phosphate d'argent de rapport $Ag_2O/P_2O_5$ de 1 s'écrira $AgPO_3$-$3Al_2O_3$, la composition exacte étant $97AgPO_3$-$3Al_2O_3$.

## 1. Influence de l'insertion de l'alumine sur la série de composition basée sur $AgPO_3$

Le tableau 11 illustre les observations macroscopiques et microscopiques des verres $AgPO_3$ contenant x % mol. d'$Al_2O_3$ avec x = 0, 3 et 5.

*Tableau 11 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]).*

| $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ | Photographie | Image BSE |
|---|---|---|
| X = 0 |  |  |
| X = 3 |  |  |
| X = 5 |  |  |

L'échantillon contenant 5 % molaire en alumine présente un caractère faiblement opalescent avec des différences de teintes marquées à cœur. Celles-ci sont dues à la présence d'alumine comme nous le verrons lors de l'étude structurale (cf. Chapitre III § II.1.). Néanmoins la composition globale mesurée correspond bien à celle attendue (aux incertitudes près) (Tableau 12).

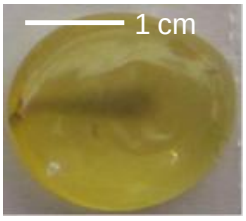
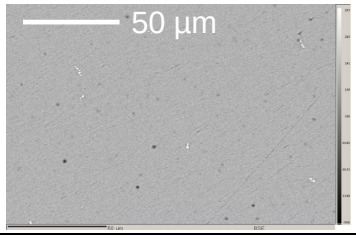
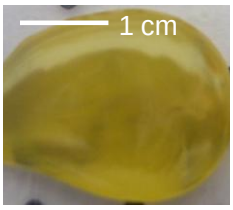
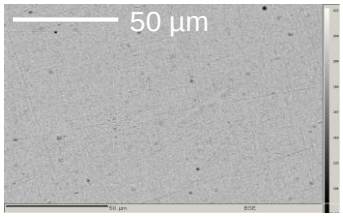
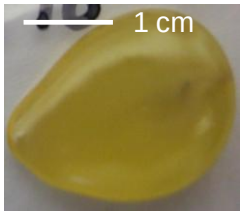
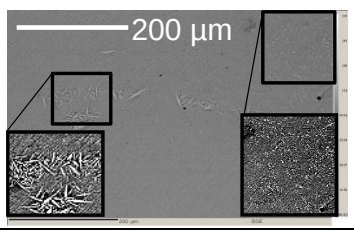
*Tableau 12 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des fractions vitreuses des compositions du système $AgPO_3$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]).*

| Composition $AgPO_3$-x$Al_2O_3$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| x | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | |
| | $Ag_2O/P_2O_5$ | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 0 | 1,00 (*0,97*) | 50,0 (*49,2*) | 50,0 (*50,8*) | 0,0 (*0,0*) | 57,7 (*57,0*) | 16,6 (*16,9*) | 0,0 (*0,0*) | 25,7 (*26,1*) |
| 3 | 1,00 (*0,98*) | 48,5 (*48,2*) | 48,5 (*49,0*) | 3,0 (*2,8*) | 56,8 (*56,5*) | 16,3 (*16,5*) | 0,9 (*0,8*) | 26,0 (26,2) |
| 5 | 1,00 (*0,98*) | 47,5 (*47,2*) | 47,5 (*48,2*) | 5,0 (*4,6*) | 56,1 (*55,8*) | 16,1 (*16,3*) | 1,5 (*1,4*) | 26,3 (*26,5*) |

## 2. Influence de l'insertion de l'alumine sur la série de composition basée sur $Ag_5P_3O_{10}$

Le tableau 13 présente les observations macroscopiques et microscopiques des verres à base $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]).

*Tableau 13 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]).*

| $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ | Photographie | Image BSE |
|---|---|---|
| X = 0 |  |  |
| X = 0,9 |  |  |
| X = 1,3 |  |  |

Les verres sont cette fois homogènes jusqu'à une insertion de 0,9 % mol. en $Al_2O_3$. Pour le verre *$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$*, des dendrites apparaissent au centre de l'image en mode BSE ainsi qu'une zone de petits points blancs en haut à droite de la même image. Des cartographies complémentaires (Figure 27) ont permis de montrer que ces dendrites avaient une composition proche de la matrice environnante avec un léger déficit en argent et un excès en phosphore et aluminium pouvant correspondre à un début de cristallisation de phosphates d'aluminium. Ce taux de 1,3 % mol. en $Al_2O_3$, correspond donc au taux limite d'insertion d'alumine au sein des verres de tripolyphosphates d'argent $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$, taux que nous appellerons limite de solubilité. Ceci sera détaillé de façon plus approfondie dans le chapitre III. Les points blancs également observés en haut à droite de l'image BSE sont riches en argent et pauvres en oxygène, phosphore et aluminium.

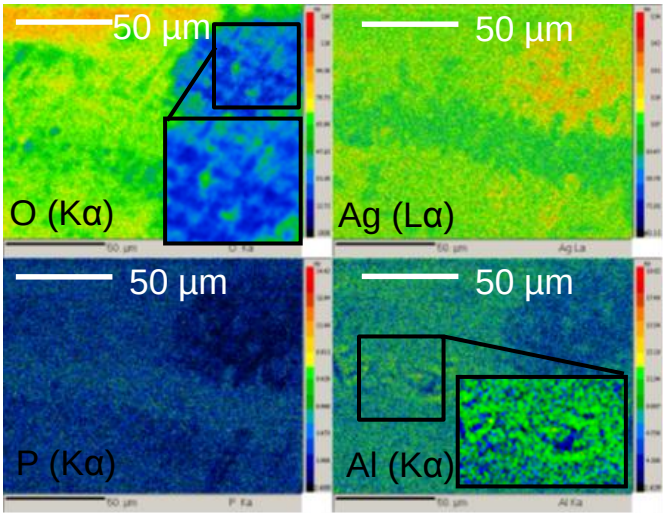



*Figure 27 : Cartographies X de l'oxygène (K$\alpha$), de l'argent (L$\alpha$), du phosphore (K$\alpha$) et de l'aluminium (K$\alpha$) du verre $Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$. Zoom sur la cartographie X de l'oxygène : zone de points blancs en BSE ; Zoom sur la cartographie X de l'aluminium : dendrites*

Néanmoins, on observe sur le tableau 14 un bon accord entre les compositions théoriques et mesurées par microsonde électronique. En particulier, le taux en alumine mesuré dans la matrice vitreuse est en adéquation avec le taux escompté, y compris pour le verre *$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$*. Pour ce dernier, le taux de cristallisation est donc suffisamment faible pour ne pas induire d'écart à la composition théorique dans la matrice vitreuse résiduelle.

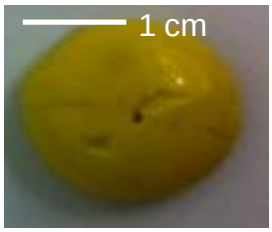
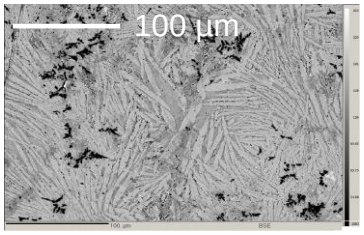
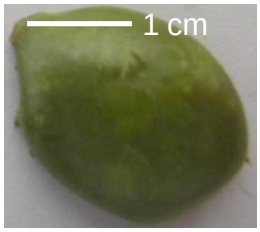
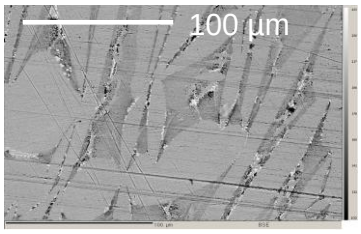
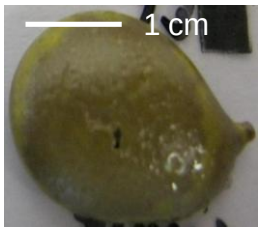
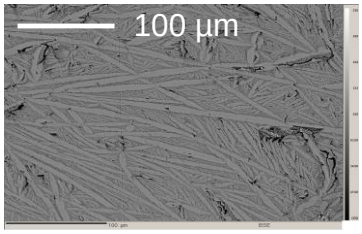
*Tableau 14 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des fractions vitreuses des compositions du système $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]).*

| Composition $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| x | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | |
| | $Ag_2O/P_2O_5$ | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 0 | 1,67 (*1,67*) | 62,5 (*62,5*) | 37,5 (*37,5*) | 0,0 (*0,0*) | 68,1 (*68,1*) | 11,7 (*11,7*) | 0,0 (*0,0*) | 20,2 (*20,2*) |
| 0,9 | 1,66 (*1,67*) | 61,9 (62,0) | 37,2 (37,2) | 0,9 (*0,8*) | 67,8 (*68,2*) | 11,7 (*11,5*) | 0,2 (*0,2*) | 20,3 (*20,1*) |
| 1,3 | 1,67 (*1,64*) | 61,7 (*61,3*) | 37,0 (*37,4*) | 1,3 (*1,3*) | 67,6 (*67,3*) | 11,6 (*11,8*) | 0,4 (*0,4*) | 20,4 (*20,5*) |

## 3. Influence de l'insertion de l'alumine sur la série de composition basée sur $Ag_4P_2O_7$

Bien que le matériau de composition $Ag_4P_2O_7$ ne soit pas vitreux, l'insertion d'alumine a été étudiée dans le but de le comparer aux matériaux basés sur $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$.

*Tableau 15 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des matériaux du système $Ag_4P_2O_7$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 1 ; 1,7]).*

| $Ag_4P_2O_7$-$xAl_2O_3$ | Photographie | Image BSE |
|---|---|---|
| X = 0 |   |   |
| X = 1 |   |   |
| X = 1,7 |   |   |

Le tableau 15 illustre la macrostructure et la microstructure des matériaux du système $Ag_4P_2O_7$-$xAl_2O_3$ (x = 0, 1 et 1,7). Les observations mettent en évidence que le matériau reste cristallisé quel que soit le taux d'alumine inséré. Plusieurs phases, correspondant à différents contrastes en mode d'imagerie BSE, sont également identifiées. En raison de la nature multiphasée de ces matériaux, une analyse plus poussée par microsonde n'a pas été estimée utile.

## 4. Conclusion

Au cours de cette étude, il a pu être montré que le taux d'alumine inséré de façon homogène dans les phosphates d'argent dépend fortement du rapport $Ag_2O/P_2O_5$. Nous qualifierons ce taux de solubilité d'« apparent » car elle ne correspond pas à une valeur thermodynamique mais juste à une observation liée à nos conditions expérimentales. Cette solubilité « apparente » est maximale pour le matériau ayant le plus faible rapport $Ag_2O/P_2O_5$, à savoir la série basée sur $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$). Plus le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ augmente, plus le taux en aluminium inséré homogènement dans le réseau phosphate diminue (jusqu'à un taux légèrement inférieur à 1,3 % mol. d'$Al_2O_3$ pour le verre $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1,66$)).

Dès lors que le matériau sans aluminium est entièrement cristallisé (cas des matériaux à base d'$Ag_4P_2O_7$), le matériau possède un caractère fortement inhomogène en raison de la formation de différentes phases au cours du traitement thermique.

# IV. Etudes macroscopique et microscopique des matériaux du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

La nomenclature choisie pour l'écriture des compositions des matériaux du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$, a été la suivante :

- La teneur volumique en iode ($g.cm^{-3}$) sera indiquée, le cas échéant, à gauche : 1 $g.cm^{-3}$ d'iode dans un matériau élaboré à partir d'une fritte $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ donnera donc comme écriture *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]*

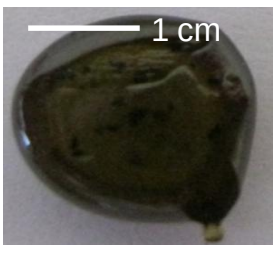
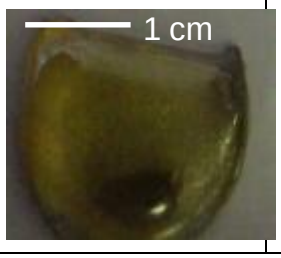
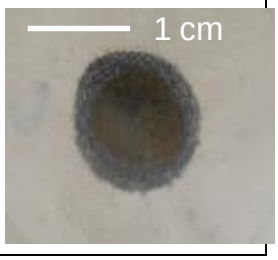
Même si l'incorporation de l'iode sera décrite en termes de taux volumique, les correspondances en pourcentage massique et en pourcentage molaire d'AgI seront régulièrement notées. Le taux volumique est ici utilisé car dans l'optique d'un stockage en couche géologique profonde de ce type de matériau, l'empreinte volumique est un paramètre de comparaison plus aisé entre matrices ayant des masses volumiques différentes. Les densités des verres, que nous considérerons comme égales à la valeur des masses volumiques (en prenant en compte que la masse volumique de l'eau est de 1 $g.cm^{-3}$) sont rappelées dans l'annexe I. La relation entre le pourcentage massique et le taux volumique dépend de ρ, la masse volumique de la matrice suivant la formule :

$$Taux\ volumique\ en\ iode\ \ g.cm^{-3} \ = \ \%_{mass.}I \times Masse\ volumique(g.cm^{-3})$$

## 1. Système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$

Le tableau 16 illustre l'aspect macroscopique des matériaux issus du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$.

*Tableau 16 : Photographies des matériaux du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ après traitement thermique.*

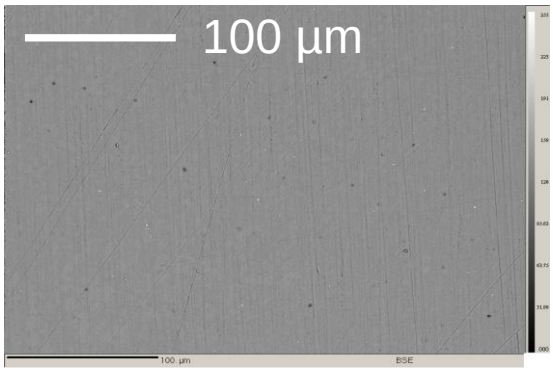
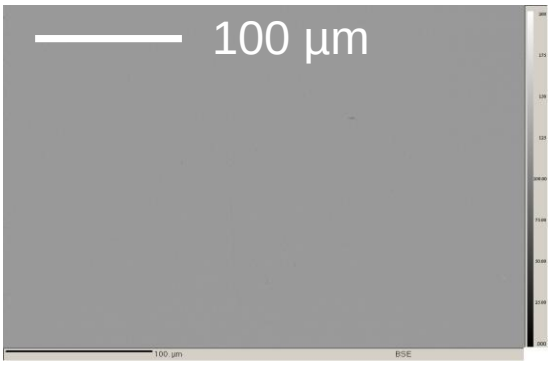
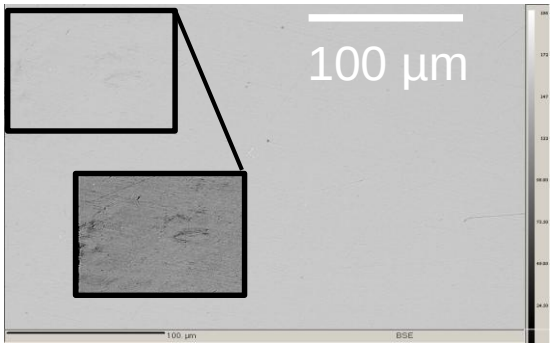
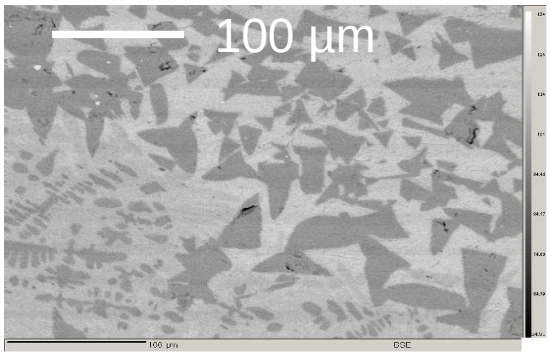
| 1I-$AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$) | 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1{,}66$) | 1I-$Ag_4P_2O_7$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 2$) | 1I-$Ag_3PO_4$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 3$) |
|---|---|---|---|
|   |   |   |   |

On remarque que ceux-ci sont homogènes pour des rapports $Ag_2O/P_2O_5$ inférieurs à deux. Dans le cas du matériau de composition *1I-$Ag_4P_2O_7$*, on note l'apparition d'une translucidité caractéristique d'une vitrification partielle lors du traitement thermique avec l'iodure d'argent. Ceci est cohérent avec le diagramme de vitrification réalisé par Minami *et al.* en 1979 [*MIN 79*], où la composition *1I-$Ag_4P_2O_7$* se situe en limite d'obtention d'un matériau vitreux. Le matériau de composition *1I-$Ag_3PO_4$* reste, quant à lui, fortement cristallisé.

Ces tendances sont confirmées par l'étude de la microstructure en microscopie électronique à balayage (Tableau 17). Les matériaux de composition *1I-$Ag_4P_2O_7$* et

*1I-$Ag_3PO_4$*, apparaissent comme partiellement vitreux. L'ajout d'AgI a donc pour effet de permettre une vitrification partielle de ces compositions. Rappelons qu'en l'absence d'AgI, après traitement thermique, *$Ag_4P_2O_7$* et *$Ag_3PO_4$* sont totalement cristallisés et multiphasés.

*Tableau 17 : Images BSE de la microstructure des matériaux du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$.*

| 1I-$AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1) | 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66) |
|---|---|
|   |   |
| 1I-$Ag_4P_2O_7$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 2) | 1I-$Ag_3PO_4$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 3) |
|   |   |

Le tableau 18 présente les compositions élémentaires théoriques et mesurées ainsi qu'une décomposition en composés simples ; pour cela l'iode a été retranscrit en équivalent AgI et la quantité d'argent, diminuée de celle associée à l'iode, convertie en $Ag_2O$. L'analyse par microsonde de la composition chimique des matériaux *1I-$AgPO_3$*, *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* et *1I-$Ag_4P_2O_7$* montre un bon accord entre les compositions théoriques et réelles des verres élaborés (Tableau 18). On notera en particulier qu'il n'y a pas eu de volatilisation de l'iode au cours de la synthèse et que le taux de fraction dévitrifiée dans *1I-$Ag_4P_2O_7$* n'est pas suffisant pour induire un écart significatif de la composition de la fraction vitreuse majoritaire par rapport à la théorie.

*Tableau 18 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des verres 1I-$AgPO_3$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-$Ag_4P_2O_7$.*

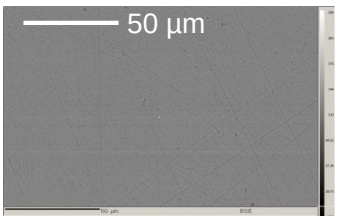
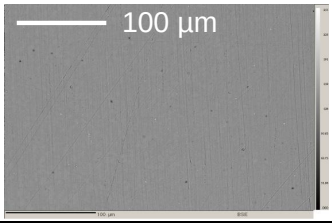
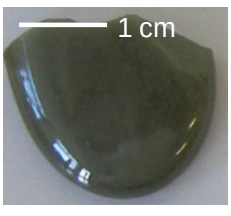
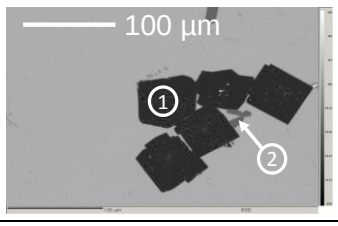
| | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag_2O$/ $P_2O_5$ | AgI | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | I (% mass. +/- 1) | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | O (% mass. +/- 1) |
| 1I-$AgPO_3$ | 1,00 (*0,98*) | 31,0 (*30,3*) | 34,5 (*34,5*) | 34,5 (*35,2*) | 19,5 (*19,1*) | 53,5 (*53,2*) | 10,6 (*10,9*) | 16,4 (*16,8*) |
| 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ | 1,67 (*1,66*) | 28,7 (*29,0*) | 44,6 (*44,3*) | 26,7 (*26,7*) | 17,5 (*17,4*) | 60,9 (*60,1*) | 7,9 (*7,9*) | 13,7 (*14,6*) |
| 1I-$Ag_4P_2O_7$ | 2,00 (*2,13*) | 30,4 (*31,5*) | 46,4 (*46,6*) | 23,2 (*21,9*) | 18,2 (*18,8*) | 62,7 (*63,1*) | 6,8 (*6,4*) | 12,3 (*11,7*) |

# 2. Système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

## *2.1 Influence de l'insertion de l'iode sur le verre de composition $AgPO_3$-$3Al_2O_3$*

Les photographies et images BSE de la microstructure des verres *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$*, *1I-$AgPO_3$* et *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]* montrent qu'en présence d'alumine, l'ajout d'iode à hauteur de 1 g.cm$^{-3}$ entraîne un phénomène de cristallisation (Tableau 19). La microanalyse des cristaux montre un métaphosphate d'aluminium majoritaire, la forme [A] de l'$Al(PO_3)_3$ (contraste noir sur les images BSE) dont la nature a été confirmée par DRX et qui a été figée lors de la trempe, et un phosphate mixte d'argent/aluminium (contraste gris foncé sur les images en mode BSE) minoritaire dont on admettra à ce stade qu'il s'écrit $AgAlP_2O_7$. L'écriture de ces cristallisations sous forme d'un métaphosphate et d'un pyrophosphate sera justifiée ultérieurement (cf. Chapitre III).

*Tableau 19 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres de composition $AgPO_3$-$3Al_2O_3$, 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] ; 1 : cristallisation d'$Al(PO_3)_3$ ; 2 : cristallisation d'$AgAlP_2O_7$.*

| | Photographie | Image BSE |
|---|---|---|
| $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ |   |   |
| 1I-$AgPO_3$ |   |   |
| 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] |   |   |

L'analyse de la composition chimique de la fraction vitreuse du matériau *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]* montre que, comme dans le verre sans aluminium, l'iode est bien inséré dans le verre et qu'il n'y a pas eu de volatilisation significative. Néanmoins, on constate que très peu d'aluminium est présent dans la fraction vitreuse du composé *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]* avec également un léger déficit en phosphore car ces deux éléments ont tendance à se concentrer dans les cristallisations (Tableau 20). Par compensation, les taux en argent et en iode mesurés sont alors plus élevés que les taux théoriques. Par ailleurs, du fait de la concentration d'une partie du phosphore dans les cristallisations, ceci induit une augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ de la fraction vitreuse, passant de 1 à 1,13. L'effet de l'augmentation de ce rapport $Ag_2O/P_2O_5$ sur les propriétés sera discuté ultérieurement dans le chapitre IV

*Tableau 20 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde de la fraction vitreuse de $AgPO_3$-$3Al_2O_3$, 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$].*

| | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag_2O/P_2O_5$ | AgI | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | I (% mass. +/- 1) | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ | 1,00 (*0,98*) | 0,0 (*0,0*) | 48,5 (*48,2*) | 48,5 (*49,0*) | 3,0 (*2,8*) | 0,0 (0,0) | 56,8 (*56,5*) | 16,3 (*16,5*) | 0,9 (*0,8*) | 26,0 (26,2) |
| 1I-$AgPO_3$ | 1,00 (*0,98*) | 31,0 (*30,3*) | 34,5 (*34,5*) | 34,5 (*35,2*) | 0,0 (*0,0*) | 19,5 (*19,1*) | 53,5 (*53,2*) | 10,6 (*10,9*) | 0,0 (*0,0*) | 16,4 (*16,8*) |
| 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] | 1,00 (*1,13*) | 30,6 (*33,3*) | 33,6 (*35,1*) | 33,6 (*31,2*) | 2,2 (*0,4*) | 19,5 (*20,4*) | 52,9 (*53,9*) | 10,4 (*9,4*) | 0,6 (*0,1*) | 16,6 (*16,2*) |

Une analyse de la composition chimique des cristallisations a montré que ces dernières correspondaient bien aux écritures formelles données ci-avant : $Al(PO_3)_3$ [A] associé à une très faible quantité d'$AgAlP_2O_7$ (Tableau 21).

*Tableau 21 : Analyse par microsonde des cristaux présents dans le verre 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$].*

| Cristallisation | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 1 : $Al(PO_3)_3$ | 0,0 (0,0) | 75,0 (76,6) | 25,0 (23,4) | 0,0 (*0,0*) | 35,2 (*35,8*) | 10,2 (*9,5*) | 54,6 (*54,7*) |
| 2 : $AgAlP_2O_7$ | 25,0 (*24,8*) | 50,0 (*51,7*) | 25,0 (*23,5*) | 34,9 (*34,6*) | 20,1 (*20,7*) | 8,7 (*8,2*) | 36,3 (*36,5*) |

La présence de cristaux de phosphate d'aluminium au sein du verre *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]* concentre une partie de l'aluminium et diminue de ce fait le taux d'aluminium résiduel dans la fraction vitreuse. Ce taux s'établit à environ 0,4 % molaire pour la fraction vitreuse de *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]* et est du même ordre de grandeur dans la fraction vitreuse de *1I-[$AgPO_3$-$5Al_2O_3$]* (Tableau 22).

Par conséquent, on en déduit que la limite de solubilité « apparente » de l'alumine dans un verre de métaphosphate (*$AgPO_3$*) avec 1 $g.cm^{-3}$ d'iode est d'environ 0,4 % mol. Les conséquences de la ségrégation de l'aluminium au profit de cristallisations d'alumino-phosphates seront discutées ultérieurement.

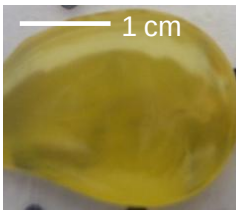
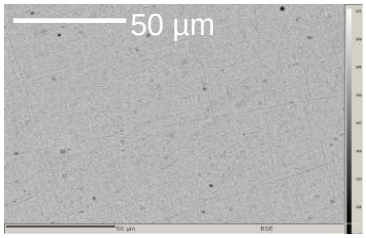
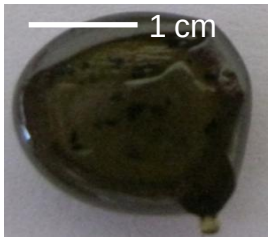
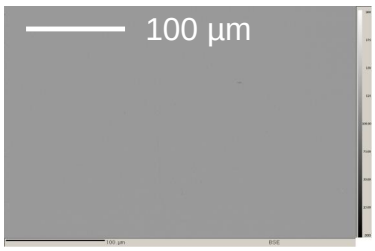
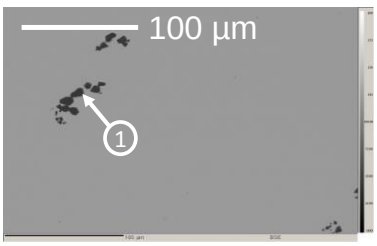
*Tableau 22 : Composition (molaire et massique) théorique et mesurée par microsonde de la fraction vitreuse de 1I-[$AgPO_3$-5$Al_2O_3$].*

| | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | AgI | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | I (% mass. +/- 1) | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 1I-[$AgPO_3$-5$Al_2O_3$] | 30,5 (*35,1*) | 33,0 (*32,6*) | 33,0 (*31,8*) | 3,5 (*0,5*) | 19,5 (*21,6*) | 52,5 (*52,4*) | 10,3 (*9,5*) | 0,9 (*0,2*) | 16,8 (*16,3*) |

## *2.2 Influence de l'insertion de l'iode sur le verre de composition $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*

Comme pour les verres de métaphosphate contenant de l'alumine, l'insertion d'iode dans un verre de tripolyphosphate réticulé par l'aluminium (*$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*) entraîne la formation de cristallisations (Tableau 23).

*Tableau 23 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres de composition $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] ; 1 : cristallisation d'$AlPO_4$.*

| | Photographie | Image BSE |
|---|---|---|
| $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$ |  |  |
| 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ |  |  |
| 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] |  |  |

L'analyse par microsonde électronique a révélé que ces cristaux sont d'un seul type et correspondent à un orthophosphate d'aluminium, $AlPO_4$ (Tableau 24).

*Tableau 24 : Analyse par microsonde des cristaux présents dans le verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].*

| Cristallisation | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 1 : $AlPO_4$ | 50,0 (*51,6*) | 50,0 (*48,4*) | 25,4 (*24,7*) | 22,1 (*23,0*) | 52,5 (*52,3*) |

La composition chimique de la fraction vitreuse du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (Tableau 25) montre que le taux en alumine résiduel est d'environ 0,5 % molaire, soit une valeur proche de celle rencontrée pour la fraction vitreuse de *1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]*. Ainsi, compte tenu de la plus faible quantité initiale d'alumine insérée dans la fritte de tripolyphosphate par rapport à la fritte de métaphosphate, le taux de cristallisation est globalement plus faible. Il en résulte que l'effet de la cristallisation d'$AlPO_4$ n'a pas d'effet notable sur la composition de la fraction vitreuse par rapport à celle attendue (Tableau 25).

*Tableau 25 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde de la fraction vitreuse de $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].*

| | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag_2O$/ $P_2O_5$ | AgI | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | I (% mass. +/- 1) | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$ | 1,67 (*1,67*) | 0,0 (*0,0*) | 61,9 (62,0) | 37,2 (37,2) | 0,9 (*0,8*) | 0,0 (*0,0*) | 67,8 (*68,2*) | 11,7 (*11,5*) | 0,2 (*0,2*) | 20,3 (*20,1*) |
| 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ | 1,67 (*1,66*) | 28,7 (*29,0*) | 44,6 (*44,3*) | 26,7 (*26,7*) | 0,0 (*0,0*) | 17,5 (*17,4*) | 60,9 (*60,1*) | 7,9 (*7,9*) | 0,0 (*0,0*) | 13,7 (*14,6*) |
| 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | 1,67 (*1,66*) | 28,8 (*29,0*) | 44,2 (*44,0*) | 26,5 (*26,5*) | 0,5 (*0,5*) | 17,5 (*17,5*) | 60,7 (*60,0*) | 7,9 (*7,8*) | 0,1 (*0,1*) | 13,8 (*14,6*) |

Dans le but de confirmer que la limite de solubilité apparente d'alumine au sein de ces verres de tripolyphosphates d'argent à l'iode est proche de 0,5 % mol. en $Al_2O_3$, nous avons introduit 1 g.cm$^{-3}$ d'iode dans la fritte *$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$* qui était faiblement cristallisée (cf. Chapitre II § III.2.). La fraction molaire en alumine dans la fraction vitreuse résiduelle est similaire au cas de *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* c'est-à-dire qu'elle contient uniquement près de 0,5 % mol. en $Al_2O_3$ (Tableau 26). Nous pouvons donc considérer que ce taux constitue donc la limite de solubilité « apparente » de l'alumine dans le verre de tripolyphosphate pour une teneur volumique en iode de 1 g.cm$^{-3}$. On notera qu'il s'agit de la même valeur, aux incertitudes de mesure près, que pour la composition de métaphosphate montrée précédemment.

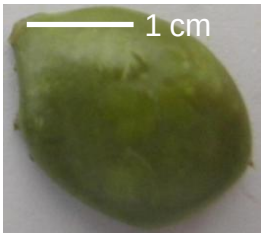
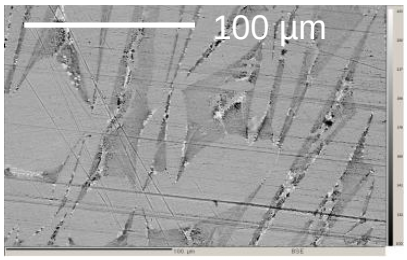
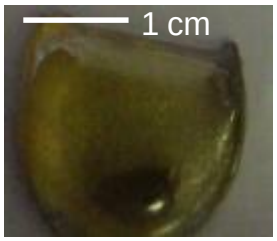
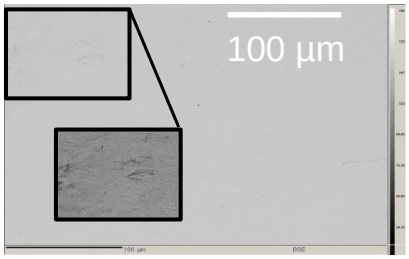
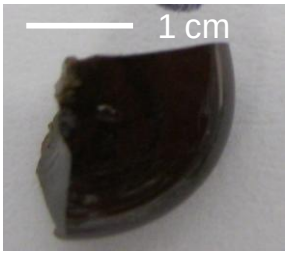
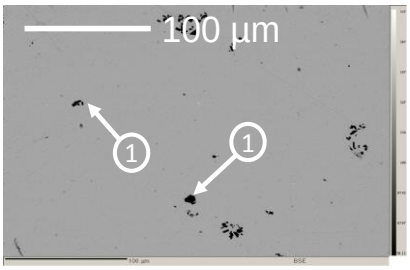
*Tableau 26 : Composition (molaire et massique) théorique et mesurée par microsonde de la fraction vitreuse de 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$].*

| | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag_2O$/ $P_2O_5$ | AgI | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | I (% mass. +/- 1) | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$] | 1,67 (*1,55*) | 28,7 (*29,5*) | 43,7 (*42,7*) | 26,3 (*27,4*) | 1,3 (*0,4*) | 17,5 (*17,9*) | 60,6 (*59,0*) | 7,9 (*8,1*) | 0,2 (*0,1*) | 13,8 (*14,9*) |

### 2.3 *Influence de l'insertion de l'iode sur le matériau de composition $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$*

Nous avons précédemment montré que l'ajout d'AgI dans le composé cristallin $Ag_4P_2O_7$ avait pour effet d'induire une vitrification partielle. Il est ici montré l'effet sur la macrostructure et la microstructure de l'ajout de 1 g.cm$^{-3}$ d'iode dans la fritte $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$ pour statuer sur le rôle de l'aluminium dans cette composition.

*Tableau 27 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des matériaux de composition $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$, 1I-$Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] ; 1 : cristallisation d'$AlPO_4$ et d'$AgAlP_2O_7$.*

| | Photographie | Image BSE |
|---|---|---|
| $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$ |  |  |
| 1I-$Ag_4P_2O_7$ |  |  |
| 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] |  |  |

Le tableau 27 reporte les photographies et les images BSE de la microstructure des matériaux de composition $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$, *1I-* $Ag_4P_2O_7$ et *1I-[*$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$*]*. Il met en évidence que l'insertion d'iode, au même titre que dans le composé sans alumine $Ag_4P_2O_7$, a pour effet de provoquer l'apparition d'une phase vitreuse à partir de la fritte $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$. Comme dans les compositions de plus faible rapport $Ag_2O/P_2O_5$ ($AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$), l'ajout d'iode entraîne la formation de cristallisations d'alumino-phosphate. La composition de ces cristallisations a été analysée par microsonde et est reportée dans le tableau 28. On verra dans le paragraphe 2.2.3 du chapitre III qu'il s'agit d'un mélange de cristaux majoritairement composé d'$AlPO_4$ et en minorité d'$AgAlP_2O_7$. Compte tenu de ces cristallisations, la fraction molaire d'alumine contenue dans la fraction vitreuse est réduite à environ 0,5 % mol. (Tableau 29).

*Tableau 28 : Analyse par microsonde des cristaux présents dans le verre 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$].*

| Composition mesurée (% mol.) | | | Composition mesurée (% mass.) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 6,9 | 51,9 | 41,2 | 11,4 | 24,4 | 16,9 | 47,4 |

*Tableau 29 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurée en microsonde des fractions vitreuses des composés 1I- $Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$].*

| | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ag_2O$/ $P_2O_5$ | AgI | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | I (% mass. +/- 1) | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 1I-$Ag_4P_2O_7$ | 1,67 (*1,67*) | 30,4 (*31,5*) | 46,4 (*46,6*) | 23,2 (*21,9*) | 0,0 (*0,0*) | 18,2 (*18,8*) | 62,7 (*63,1*) | 6,8 (*6,4*) | 0,0 (*0,0*) | 12,3 (*11,8*) |
| 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] | 1,67 (*1,66*) | 27,8 (*28,0*) | 47,7 (*49,7*) | 23,8 (*21,8*) | 0,7 (*0,5*) | 16,8 (*16,7*) | 63,1 (*64,7*) | 7,0 (*6,4*) | 0,2 (0,1) | 12,9 (*12,1*) |

Pour une fritte à plus fort taux initial en aluminium, *i.e.* $Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$, il a pu être montré par ailleurs que ce taux en alumine dans la fraction vitreuse restait du même ordre de grandeur (Tableau 30). Par conséquent, il peut être considéré comme la limite de solubilité « apparente » de l'alumine dans un pyrophosphate d'argent ($Ag_4P_2O_7$) en présence d'1 g.cm$^{-3}$ d'iode.

*Tableau 30 : Composition (molaire et massique) théorique et mesurée en microsonde de la fraction vitreuse dans 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$].*

| | Composition théorique (*mesurée*) (% mol.) | | | | Composition théorique (*mesurée*) (% mass.) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | AgI | $Ag_2O$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | I (% mass. +/- 1) | Ag (% mass. +/- 1) | P (% mass. +/- 1) | Al (% mass. +/- 0,1) | O (% mass. +/- 1) |
| 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$] | 28,7 (*29,5*) | 44,0 (*42,7*) | 26,4 (*27,4*) | 0,9 (*0,4*) | 17,5 (*17,9*) | 60,6 (*59,0*) | 7,9 (*8,1*) | 0,2 (*0,1*) | 13,8 (*14,9*) |

# 3. Conclusion

En présence d'alumine, il a été démontré que, quel que soit le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ et quel que soit le taux d'alumine inséré dans la fritte, un phénomène de cristallisation apparaît lors de l'incorporation de 1 g.cm$^{-3}$ d'iode (soit environ 17-19 % mass. d'iode ou 30 % mol. d'AgI), sans pour autant générer de volatilisation. Ce phénomène correspond à la formation de cristaux de phosphate d'aluminium de composition $Al(PO_3)_3$ lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ est de 1 ou de composition $AlPO_4$ pour des rapports supérieurs. Ces cristaux concentrent préférentiellement l'aluminium, ce qui engendre la diminution du taux d'alumine dans la fraction vitreuse. Ce dernier ne diffère pas en fonction du taux d'alumine présent initialement dans la fritte servant de précurseur ou selon le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ : il est constant, autour de 0,4 % mol. en $Al_2O_3$.

# V. Conclusion

Dans le but d'insérer conjointement l'aluminium, sous forme d'$Al_2O_3$, et l'iode, sous forme d'AgI, dans des verres de phosphates d'argent, il est nécessaire de réaliser deux traitements thermiques : un premier à haute température pour incorporer l'alumine, puis un second, à basse température, pour incorporer l'iode de façon homogène et sans volatilisation.

En l'absence d'iode, l'étude macroscopique et microscopique des composés du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ a mis en évidence que l'obtention d'un verre n'est possible que pour des rapports $Ag_2O/P_2O_5$ inférieurs à 2. De plus, la solubilité « apparente » de l'alumine dans ces verres est alors inversement proportionnelle au rapport $Ag_2O/P_2O_5$ ; le maximum d'insertion, d'environ 5 % mol. d'$Al_2O_3$, étant atteint pour le métaphosphate d'argent (*$AgPO_3$*).

L'incorporation d'iode génère un effet antagoniste sur l'aptitude à la vitrification selon que le matériau contient ou non de l'aluminium. En l'absence d'aluminium, l'incorporation de l'iode favorise la vitrification car le domaine d'existence d'un verre homogène pour un taux volumique d'iode de 1 $g.cm^{-3}$ s'étend à des rapports $Ag_2O/P_2O_5$ plus élevés, et des frittes initialement cristallines comme *$Ag_4P_2O_7$* ou *$Ag_3PO_4$* tendent à former un matériau au moins partiellement vitreux. Même si cette tendance est conservée en présence d'aluminium, quel que soit le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ ou la teneur initiale en aluminium, on a pu démontrer que l'incorporation d'1 $g.cm^{-3}$ d'iode a pour effet la formation systématique de cristaux de phosphate d'aluminium qui diminuent en retour le taux en aluminium dans la fraction vitreuse. De fait, nous avons montré que celui-ci était commun à toutes les compositions et de l'ordre de 0,4 % mol. en $Al_2O_3$. L'impact de l'évolution du taux en alumine solubilisé dans la fraction vitreuse selon que le matériau contient de l'iode ou non sera étudié plus en détail dans la suite des travaux.

Après avoir détaillé l'élaboration et la caractérisation macroscopique et microscopique des matériaux, le chapitre suivant présente l'étude de l'évolution structurale induite par l'insertion de l'aluminium et de l'iode dans le réseau vitreux.

*Tableau 31 : Tableau récapitulatif sur l'homogénéité des verres.*

| | $AgPO_3$ | | $Ag_5P_3O_{10}$ | | $Ag_4P_2O_7$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sans AgI | 0 $Al_2O_3$ | Homogène | 0 $Al_2O_3$ | Homogène | 0 $Al_2O_3$ | Cristallisé |
| | 3 $Al_2O_3$ | Homogène | 0,9 $Al_2O_3$ | Homogène | 1 $Al_2O_3$ | Cristallisé |
| | 5 $Al_2O_3$ | Séparation de phases | 1,3 $Al_2O_3$ | Séparation de phases | 1,7 $Al_2O_3$ | Cristallisé |
| Avec AgI | 0 $Al_2O_3$ | Homogène | 0 $Al_2O_3$ | Homogène | 0 $Al_2O_3$ | Séparation de phases |
| | 3 $Al_2O_3$ | Cristallisé : $Al(PO_3)_3$ $AgAlP_2O_7$ *($Al_2O_3$ dans le verre : 0,4 % mol)* | 0,9 $Al_2O_3$ | Cristallisé : $AlPO_4$ *($Al_2O_3$ dans le verre : 0,5 % mol)* | 1 $Al_2O_3$ | Cristallisé : $AlPO_4$ $AgAlP_2O_7$ *($Al_2O_3$ dans le verre : 0,5 % mol)* |

# REFERENCES


***[BAE 89]*** ***Baehr W.****, "Procédés industriels de vitrification des solutions de déchets liquides de haute activité", Bulletin AIEA,* ***4*** *(1989), pp. 43-46*

***[DOI 93]*** **Doi A., Hayakawa H., Kamioka H.***, "Ultrasonic study of* $(AgI)_x$-$(Ag_4P_2O_7)_{1-x}$ *glasses in the region of the glass transition temperature", Phys. Rev. B,* ***47****[21] (1993), pp.* 14136-14141

***[FUJ 99]*** ***Fujihara H., Murase T., Nisli T., Noshita K., Yoshida T., Matsuda M.****, "Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using* $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ *Glass System", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* ***556*** *(1999), pp. 375-382*

***[HAN 03]*** ***Hanaya M., Hatate A., Oguni M.****, "Activation properties of* $Ag^+$*-ion conduction in bulk amorphous AgI: estimation from extrapolation of the AgI composition dependence in* $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ *glasses", J. Phys.: Condens. Matter,* ***15*** *(2003), pp. 3867-3873*

***[MIN 77]*** ***Minami T., Takuma Y., Tanaka M.****, "Superionic Conducting Glasses: Glass Formation and Conductivity in the* $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ *System", J. Electrochem. Soc.,* ***124****[11] (1977), pp. 1659-1662*

***[MIN 79]*** ***Minami T., Tanaka M.****, "Formation region and high ionic conductivity of glasses in the Systems* $AgX$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ *(X = I, Br, Cl)", Rev. Chim. Minér.,* ***16*** *(1979), pp. 283-292*

# CHAPITRE III : EVOLUTION STRUCTURALE DES VERRES DE PHOSPHATES D'ARGENT PAR INSERTION D'ALUMINE ET/OU D'IODE

## I. Etude structurale des verres appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$

Des articles reportant la caractérisation par RMN de verres du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ ont déjà été publiés [*HAY 89, ZWA 93*]. Il nous est néanmoins apparu utile de caractériser nos propres verres en vue de l'étude de l'influence de l'alumine qui sera présentée au prochain paragraphe. En effet, non seulement l'instrumentation RMN a évolué depuis les premiers travaux publiés (cf. Annexe V), mais l'étude de l'effet de l'ajout de faibles quantités d'alumine dans nos verres rend utile de bien caractériser nos compositions initiales.

### 1. Influence du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ sur la structure du réseau phosphate

La Figure 28 montre les spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ pour les compositions *$AgPO_3$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1), *$Ag_5P_3O_{10}$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66), *$Ag_4P_2O_7$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 2) et *$Ag_3PO_4$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 3). Rappelons, comme nous l'avons décrit dans le Chapitre II, que seules les deux premières compositions sont vitrifiables.

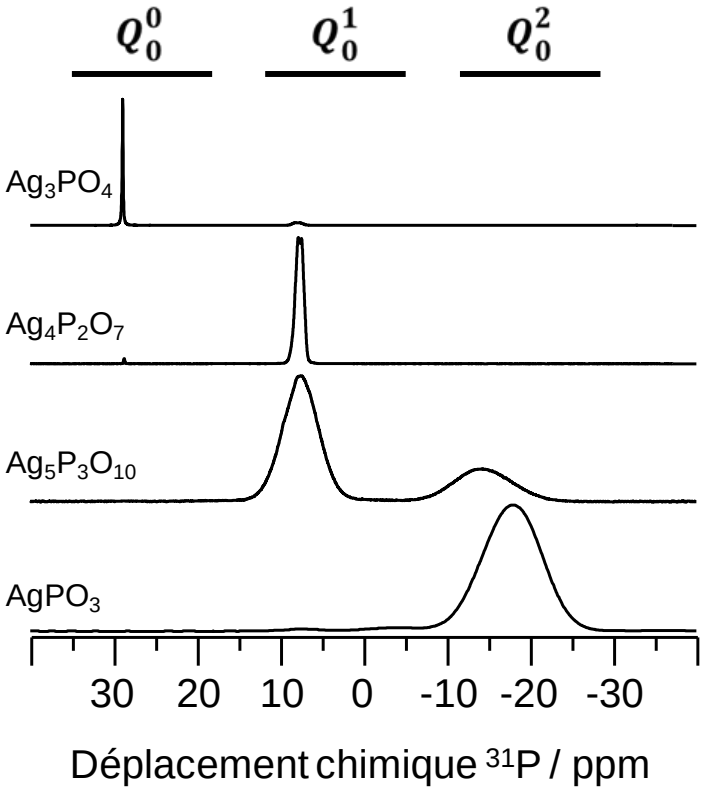



*Figure 28 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{31}P$ des verres du binaire $Ag_2O$-$P_2O_5$*

Le spectre d'*$AgPO_3$* contient une résonance à -17 ppm, caractéristique des sites $Q_0^2$, indiquant que le réseau vitreux est constitué de longues chaînes de phosphates.

Deux très faibles résonances peuvent être observées à 7 et -4 ppm. Celles-ci sont attribuées, respectivement, à des sites $Q_0^1$ (groupes de bout de chaînes) et à des groupements hydroxyls de bout de chaînes [*MUS 99*]. Cela signifie qu'un écart de composition avec le métaphosphate pur apparaît lors de l'élaboration, mais reste négligeable compte tenu du fait que la surface des deux résonances représente moins de 2 % du spectre total.

Le spectre du verre $Ag_5P_3O_{10}$ est composé de deux résonances à 7 ppm et -15 ppm correspondant respectivement aux sites $Q_0^1$ et $Q_0^2$. Le ratio $Q_0^1$ $Q_0^2$ est égal à 2 (+/- 0,1), ce qui signifie que la longueur moyenne des chaînes correspond à celle attendue pour un tripolyphosphate, *i.e.* en moyenne 3 tétraèdres par chaîne.

Le spectre du composé $Ag_4P_2O_7$ contient deux résonances à 8,2 ppm et 7,5 ppm (propres aux deux sites cristallographiques distincts pour le phosphore dans $Ag_4P_2O_7$ [ICDD : 011-0637]) attribuables aux sites $Q_0^1$. Ces résonances, de forme lorentzienne, sont caractéristiques d'une phase cristallisée. Une résonance de très faible intensité est néanmoins observable à 28 ppm correspondant à la présence de sites $Q_0^0$ (monophosphates, tétraèdres isolés).

Comme dans le cas du spectre d'$Ag_4P_2O_7$, le spectre d'$Ag_3PO_4$ est composé d'une résonance de forme lorentzienne (phase cristallisée), située à 28 ppm et caractéristique des sites $Q_0^0$. Une faible quantité de sites $Q_0^1$ peut être observée à 7 ppm pour cette composition.

Il est bien connu que l'augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ induit une dépolymérisation du réseau vitreux [*BRO 00*]. Nos spectres reflètent bien cette évolution avec un passage progressif de sites $Q_0^2$ vers des sites $Q_0^0$ lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ augmente. De plus, on observe que la forme des résonances passe de gaussienne, pour $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$, à lorentzienne pour $Ag_4P_2O_7$ et $Ag_3PO_4$. Ceci confirme que le domaine vitreux est limité dans ce binaire aux compositions pour lesquelles $Ag_2O/P_2O_5 \leq 1{,}66$.

Par ailleurs, le déplacement chimique des résonances des sites $Q_0^2$, à -17 ppm et à -15 ppm, respectivement, pour $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$) et $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1{,}66$), met en évidence une incidence du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ sur ce type d'environnement. Cheettham *et al.* [*CHE 86*] et Turner *et al.* [*TUR 86*] ont en effet corrélé le déplacement chimique des résonances ($\delta_{iso}$) en RMN MAS du noyau $^{31}P$ avec des modifications de la géométrie des tétraèdres de phosphate. Ils ont notamment montré que le déplacement vers des $\delta_{iso}$ plus négatifs signifiait une augmentation des distances moyennes P-O ainsi que de l'angle moyen $OPO$ (déformation des tétraèdres). On peut donc en conclure que la distance moyenne de la liaison P-O est plus faible pour les sites $Q_0^2$ d'$Ag_5P_3O_{10}$ que ceux d'$AgPO_3$. Une autre interprétation, mais qui est corollaire, consiste à attribuer la différence de $\delta_{iso}$ à la différence de connectivité : dans $AgPO_3$ un site $Q_0^2$ est en effet connecté à deux autres sites $Q_0^2$, alors que dans $Ag_5P_3O_{10}$ il est connecté à deux sites $Q_0^1$ (statistiquement). Ces deux interprétations sont bien entendu identiques puisqu'une différence de connectivité se traduit par une différence des distances moyennes P-O.

Par ailleurs, on pourra noter que le $\delta_{iso}$ des sites $Q_0^1$ est identique dans $Ag_5P_3O_{10}$ et $Ag_4P_2O_7$ alors que la connectivité est différente ($Q_0^1 - Q_0^2$ pour le premier et $Q_0^1 - Q_0^1$ pour le deuxième). Cela pourrait être dû à la variation des distances moyennes Ag-O qui compensent la différence de connectivité. En effet, en faisant une analogie avec les phases cristallines $NaPO_3$, $Na_5P_3O_{10}$ et $Na_4P_2O_7$ (les données sur les phases cristallines correspondant à $Ag_5P_3O_{10}$ et $Ag_4P_2O_7$ n'étant pas disponibles), on met en évidence que les distances P-O dans les sites $Q_0^1$ sont identiques pour $Na_4P_2O_7$ et

$Na_5P_3O_{10}$ (d'environ 1,50 Å) alors que les distances P-O dans les sites $Q_0^2$ de $Na_5P_3O_{10}$ et $NaPO_3$, sont différentes : respectivement 1,62 et 1,68. En revanche les distances Na-O diffèrent fortement d'une composition à l'autre : de 2,3 à 2,88 Å selon la composition, respectivement de la phase $Na_4P_2O_7$ à la phase $NaPO_3$ [*LEU 72, COR 60*]. Des simulations par calcul *ab-initio* permettraient de mieux comprendre l'effet de la structure sur les $\delta_{iso}$ observés. Cette approche se développe beaucoup actuellement, en particulier dans l'équipe Verres et RMN de l'UCCS [*VAS 10*], mais elle sortait du champ de notre étude.

Nous avons, dans un deuxième temps, utilisé la RMN de $^{109}Ag$ pour caractériser l'environnement local des ions $Ag^+$. Nous nous sommes ici limités aux deux compositions vitrifiables *$AgPO_3$* et *$Ag_5PO_{10}$*.

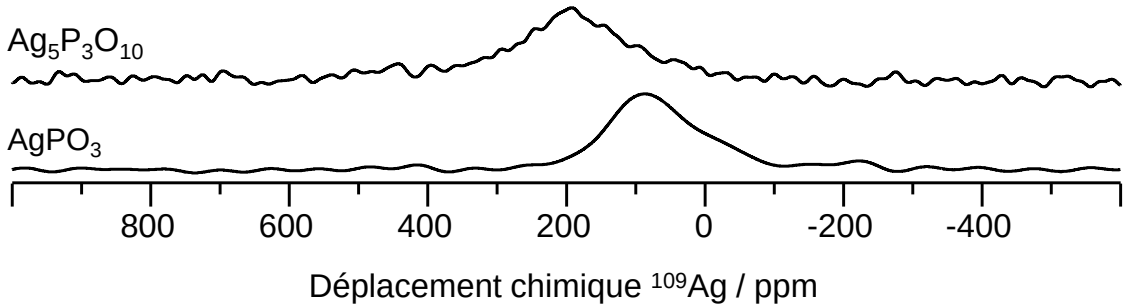



*Figure 29 : Spectres RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ (9,4T) des verres $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$ ; la différence de rapport signal / bruit est due à une différence de durée d'accumulation des FID.*

Les spectres RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ pour les verres *$AgPO_3$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1) et *$Ag_5P_3O_{10}$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66) sont reportés sur la figure 29. Ils contiennent tous deux une seule large résonance de forme gaussienne à 96 ppm et 195 ppm, respectivement pour *$AgPO_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$*. Cette largeur indique que l'environnement de l'argent est désordonné. Il a été montré que le déplacement chimique est sensible aux distances moyennes Ag-O : Van Wüllen *et al*. [*WUL 05*] ont mis en évidence que plus la valeur du $\delta_{iso}$ est faible, plus la distance moyenne Ag-O est élevée (Figure 30).

En se basant sur ces travaux, nous pouvons en déduire que pour les verres de composition *$AgPO_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$*, la distance moyenne Ag-O est alors, respectivement, de 2,37 Å et 2,34 Å. La valeur de 2,37 Å pour la distance Ag-O dans le verre de composition *$AgPO_3$* est similaire à la valeur référencée dans la littérature pour la phase cristallisée [*WUL 05*]. Nous pouvons en conclure que l'augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ a pour effet de diminuer la distance moyenne Ag-O, ce qui est en accord avec la discussion des $\delta_{iso}$ des sites $^{31}P$ au paragraphe précédent.

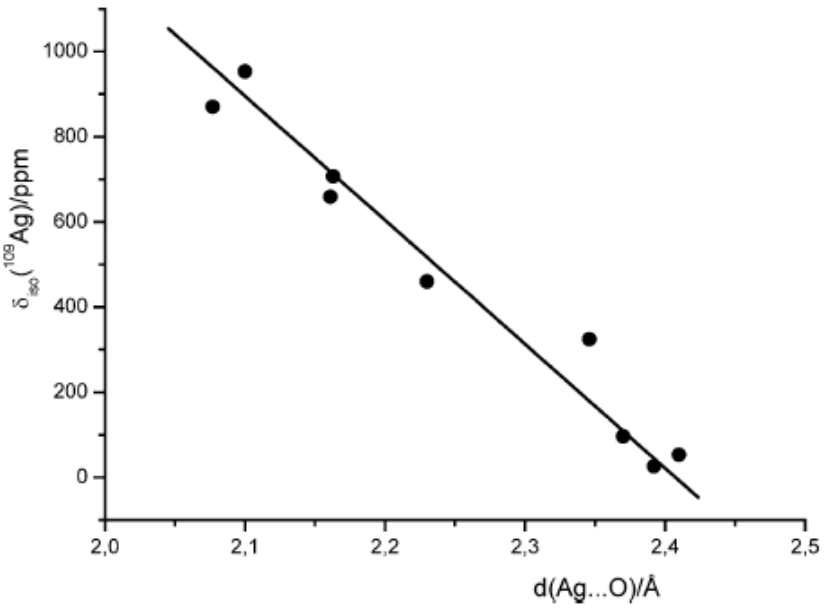



*Figure 30 : Variation du déplacement chimique ($\delta_{iso}$) en RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ avec la distance Ag-O [WUL 05]*

## 2. Conclusion

Dans le système $Ag_2O$-$P_2O_5$, la RMN indique que l'augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ (d'*$AgPO_3$* à *$Ag_3PO_4$*) entraîne :

- L'obtention d'un matériau cristallin à partir du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ égal à 2, *i.e.* les compositions *$Ag_4P_2O_7$* et *$Ag_3PO_4$* ;
- Une dépolymérisation du réseau phosphate ;
- Une diminution des distances moyennes P-O, Ag-O et de l'angle $OPO$.

# II. Etude structurale des verres du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

Comparativement aux verres de silicates, les verres de phosphates présentent une moindre connectivité en raison de la pentavalence du phosphore qui empêche, par exemple, la formation de sites de type $Q_0^4$ . Pour augmenter cette connectivité et renforcer le réseau vitreux, des agents de réticulation tels que l'alumine sont utilisés. Les travaux de Brow *et al.* [*BRO 93*], portant sur l'amélioration de la durabilité des verres de phosphates de sodium ont mis en évidence l'intérêt de l'ajout d'un agent réticulant afin de « rigidifier » la structure. Bien qu'$Al_2O_3$ ne soit pas le seul oxyde réticulant possible, notre choix a porté sur celui-ci, car il est réputé pour avoir un effet réticulant important, par exemple en comparaison avec $B_2O_3$.

Ce paragraphe s'attache à décrire l'effet de l'ajout d'alumine dans les composés du binaire $Ag_2O$-$P_2O_5$ pour les verres *$AgPO_3$* ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$) et *$Ag_5P_3O_{10}$* ($Ag_2O/P_2O_5 = 1{,}66$) ainsi que le composé cristallin *$Ag_4P_2O_7$* ($Ag_2O/P_2O_5 = 2$). Nous nous sommes limités aux compositions contenant des teneurs en alumine en limite du seuil de solubilité et en deçà, seuil déterminé au chapitre II. Rappelons que pour *$AgPO_3$*, il est de 5 % mol. et est de 1,3 % mol. pour *$Ag_5P_3O_{10}$*. Pour la composition cristallisée *$Ag_4P_2O_7$*, on s'est arbitrairement limité à 1,7 % molaire en $Al_2O_3$.

## 1. Influence de l'insertion de l'alumine dans un verre de type $AgPO_3$

Les spectres RMN MAS de l'aluminium ($^{27}Al$) des verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [3 ; 5]) sont reportés sur la figure 31.

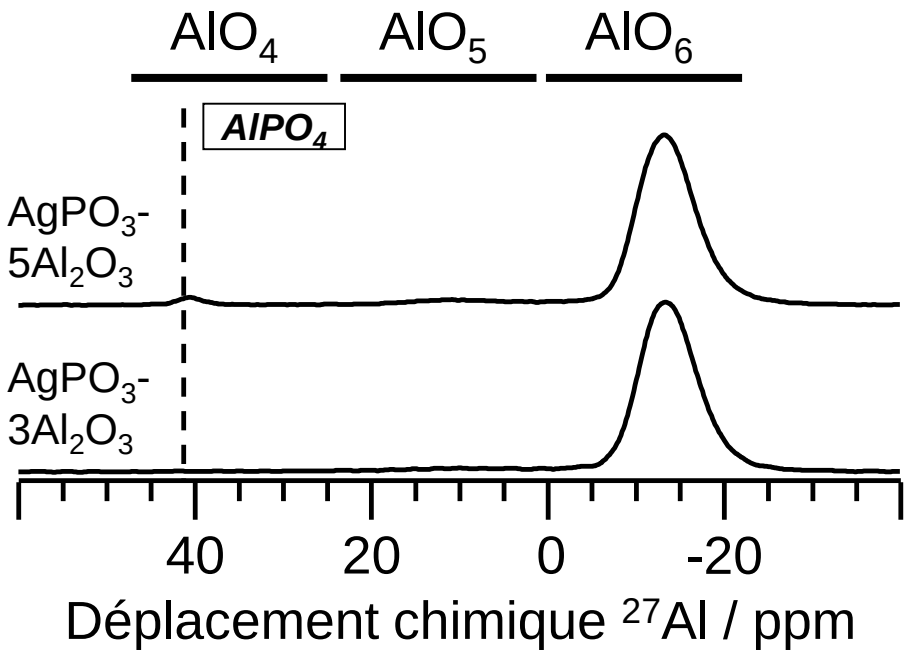



*Figure 31 : Spectres RMN MAS (18,8 T) du noyau $^{27}Al$ des verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [3 ; 5]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué.*

Une résonance principale, à -13 ppm, est observée, correspondant à l'aluminium en coordinence octaédrique avec l'oxygène : $AlO_6$ [*MAC 02*]. Une très faible résonance apparaît également à 41 ppm sur le spectre RMN MAS du composé $AgPO_3$ contenant 5 % molaire en $Al_2O_3$ (*$AgPO_3$-$5Al_2O_3$*). Elle indique la présence mineure

(1,8 %) de tétraèdres d'aluminium $AlO_4$. Elle pourrait par ailleurs être associée à la présence d'$AlPO_4$ cristallisé car la résonance en RMN MAS de cette phase se situe à 41,6 ppm. Cette phase représenterait alors 0,12 % massique de l'échantillon. On peut aussi noter que pour ce même verre, un zoom sur la zone à 10 ppm montre qu'une très faible partie de l'aluminium se trouve en coordinence pentaédrique : $AlO_5$ (3 %). On peut noter que la forme des résonances des sites $AlO_6$ est pratiquement gaussienne, alors qu'en général elle présente une forme asymétrique avec un épaulement prononcé vers les déplacements chimiques négatifs. Cette forme asymétrique est due au caractère quadripolaire du noyau $^{27}Al$ (I = 5/2), mais dans notre cas l'utilisation d'un champ magnétique intense (18,8 T) permet d'éliminer quasiment totalement cet élargissement quadripolaire. La forme observée n'est plus que la résultante des distributions de déplacement chimique dues à l'état amorphe des échantillons.

La présence majoritaire d'aluminium en coordinence octaédrique contraste avec la coordinence majoritaire retrouvée dans les verres de silicates qui, elle, est généralement tétraédrique (à la condition qu'il y ait assez de cations pour compenser la charge des tétraèdres $AlO_4$). La présence majoritaire d'$AlO_6$ dans le réseau des verres de phosphate est communément observée [*BROW 90*], en raison de la plus grande force de champ de l'ion $P^{5+}$ comparée à celle de $Si^{4+}$, qui trouve elle-même son origine dans la pentavalence du phosphore. La stabilisation de la coordinence octaédrique de l'aluminium peut s'expliquer basiquement en considérant les charges partielles sur les liaisons. Un site $Q_1^1$ a en effet 0,5 charges négatives sur chacune des deux liaisons (en supposant en première approximation qu'un ion $Ag^+$ reste connecté au site $Q_1^1$). Ce concept a été présenté dans le chapitre bibliographie plus en détails.

Rappelons que l'aluminium en coordinence octaédrique présente 0,5 charges positives par liaison (3 charges positives réparties sur 6 liaisons, en supposant qu'elles soient équivalentes), alors qu'un aluminium en coordinence tétraédrique présente 0,75 charges positives par liaison. On conçoit donc que la coordinence octaédrique est plus stable que la coordinence tétraédrique car elle satisfait mieux la neutralité électrique des édifices.

Bien qu'une coordinence octaédrique soit généralement associée à des cations modificateurs de réseau, la coordinence octaédrique de l'aluminium dans les verres de phosphate implique au contraire un effet de réticulation Cette réticulation du réseau entraîne ainsi une augmentation des propriétés thermiques comme la température de transition de verre ($T_g$). Cet effet sera analysé dans le chapitre IV du manuscrit.

Comparé au verre sans aluminium (*$AgPO_3$*), trois nouvelles résonances apparaissent à 7,1, -3,4 et -21,5 ppm sur les spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ des verres *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* et *$AgPO_3$-$5Al_2O_3$* (Figure 32).

Le spectre RMN MAS du noyau $^{27}Al$ (Figure 31) laissait suspecter la présence d'un peu d'$AlPO_4$ cristallisé dans le verre de composition *$AgPO_3$-$5Al_2O_3$*, mais le spectre RMN MAS du noyau $^{31}P$ (Figure 32) ne permet pas de confirmer cette présence. En effet, une autre résonance, large, est observée à -21,5 ppm et masque une éventuelle résonance d'$AlPO_4$ qui serait observée vers -25,9 ppm.

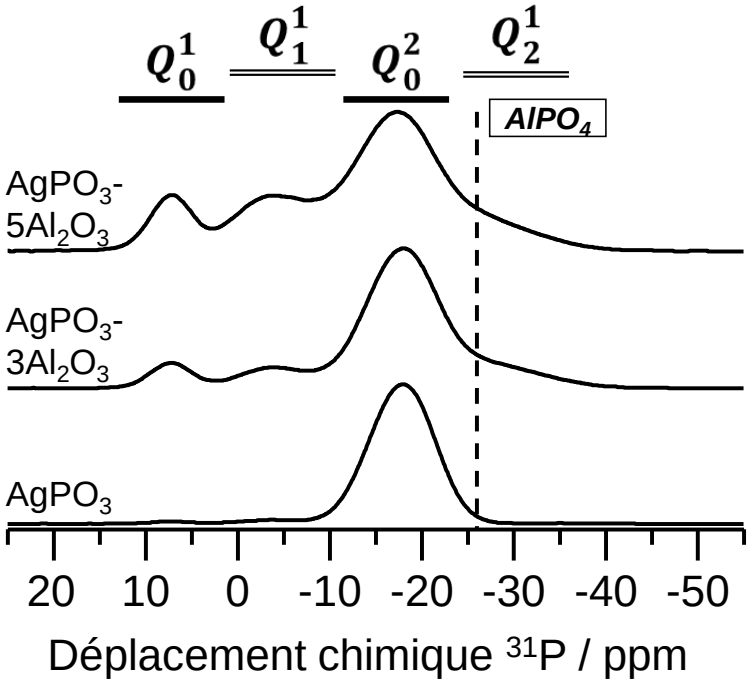



*Figure 32 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}P$ des verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 3 ou 5]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué.*

Les résonances situées à -3,4 et -21,5 ppm sont a priori attribuées à la formation de liaisons P-O-Al dans le réseau vitreux. Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons enregistré un spectre en polarisation croisée[7] {$^{27}$Al}-$^{31}$P pour la composition $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ (Figure 33).

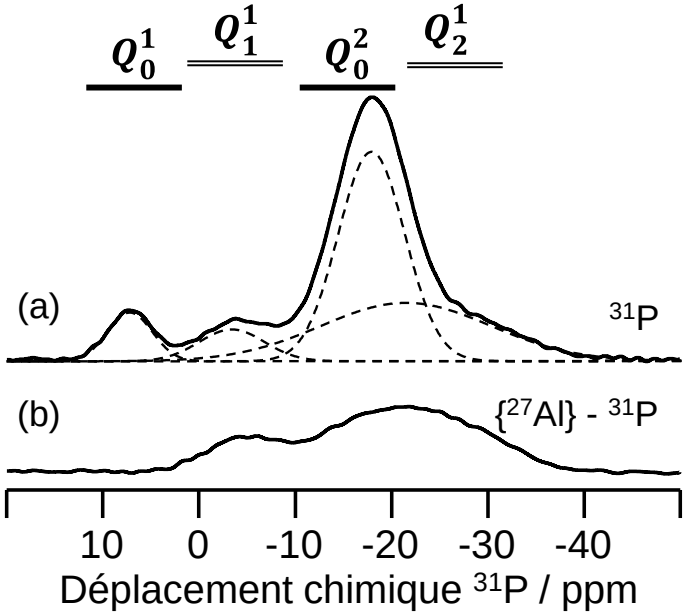



*Figure 33 : Spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ (a) et polarisation croisée (CP) du noyau $^{27}Al$ vers le noyau $^{31}P$ pour le verre $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ (b).*

[7] Nous remercions G. Tricot pour l'enregistrement des spectres en polarisation croisée.

La polarisation croisée {$^{27}$Al}-$^{31}$P consiste en un transfert de la magnétisation du noyau $^{27}$Al sur le noyau $^{31}$P dans la condition de Hartmann-Hahn [*HAR 62*]. Le spectre enregistré met alors en évidence les noyaux $^{31}$P situés dans l'environnement proche des noyaux $^{27}$Al, révélant les liaisons P-O-Al. La polarisation croisée {$^{27}$Al}-$^{31}$P (Figure 33 (b)) confirme que les résonances situées à -3,4 ppm et -21,5 ppm sont bien dues aux liaisons P-O-Al. En revanche, les résonances à -17,9 ppm et 7,1 ppm ne présentent a priori pas de transfert de polarisation, ce qui signifie que les oxygènes ne sont liés à aucun aluminium. Nous pouvons donc respectivement les assigner aux sites $Q_0^2$ et $Q_0^1$. Pour les liaisons P-O-Al, des travaux sur les aluminophosphates de potassium [*WEG 08*] ont montré que, (i) la résonance à -4 ppm peut être assignée à des sites $Q_1^1$ (*i.e.* des groupes de bout de chaînes liés à un aluminium), et (ii) la résonance à -21,5 ppm à des sites $Q_2^1$ (c'est-à-dire des groupes de bout de chaînes liés à deux aluminium). La résonance à -21,5 ppm, toutefois très large (Figure 33 (b)), pourrait masquer la contribution d'un site $Q_1^2$ à -27,5 ppm (*i.e.* des groupes de milieu de chaîne liés à un aluminium) [*WEG 08*].

Il est surprenant d'observer la présence de sites $Q_0^1$ (*i.e.* des groupes de bout de chaînes ou des dimères dont les charges sont uniquement compensées par des ions $Ag^+$) dans les verres *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* et *$AgPO_3$-$5Al_2O_3$*. En effet, l'ajout d'alumine dans le réseau phosphate n'entraîne pas, a priori, la formation de sites $Q_0^1$. L'équation de base traduisant la réaction entre l'alumine et le réseau phosphate s'écrit en effet :

$$P-O-P\ +Al-O-Al\ \rightarrow 2\ P-O-Al \qquad (1)$$

Qui peut aussi s'écrire :

$$2\ Q_0^2+Al-O-Al\ \rightarrow\ 2\ Q_1^1 \qquad (2)$$

La formation d'entités $Q_0^1$, implique donc une réorganisation des charges. Elle peut être décrite par les réactions suivantes :

$$2\ Q_0^2+Al-O-Al\ \rightarrow\ \ Q_2^1+\ Q_0^1 \qquad (3)$$

$$2\ Q_1^1\rightarrow\ \ Q_2^1+\ Q_0^1 \qquad (4)$$

La réaction de dissolution d'$Al_2O_3$ dans le réseau phosphate implique une réaction acide-base (réaction 1). On s'attend à ce que la réaction produise essentiellement des sites de bout de chaîne connectés à 1Al ($Q_1^1$) (réaction 2). Néanmoins les réactions 3 et 4 suggèrent que la réaction peut aussi produire des sites de bout de chaînes connectés à 2 Al ($Q_2^1$) et à 0 Al ($Q_0^1$), ce qui implique une réorganisation des charges, mais rien ne s'y oppose a priori.

La présence éventuelle d'entités $Q_1^2$ à -27,5 ppm, peut s'expliquer par une redistribution de l'argent et de l'aluminium sur les sites $Q_0^1$ selon l'équation ci-dessous :

$$Q_1^1\ +\ Q_0^2\rightarrow\ \ Q_0^1\ +\ Q_1^2 \qquad (5)$$

La réaction 5 implique qu'une liaison P-O-Al de bout de chaîne s'échange avec un milieu de chaîne. L'équation (5) permet alors d'expliquer la présence d'entités $Q_1^2$ au sein du verre *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* même si elle n'est pas clairement mise en évidence sur la figure 33.

La réorganisation des charges sur les sites $Q_0^1$ décrite ci-dessus laisse supposer qu'une modification des connectivités des sites $PO_4$ pourrait se produire, notamment après l'ajout d'AgI dans la suite de ce travail. C'est pourquoi nous avons examiné plus en détail les connectivités du réseau phosphate en sondant les corrélations $^{31}$P-$^{31}$P au moyen de la méthode RMN MAS BABA. Ce type d'analyse permet de sonder

la proximité spatiale entre les atomes de phosphore (que l'on peut assimiler en première approximation aux liaisons chimiques P-O-P) par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire [*FEI 96*].

La figure 34 (a) montre le spectre RMN MAS BABA du noyau $^{31}$P du verre *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$*. Les résonances se trouvant sur la diagonale sont dues aux sites auto-corrélés $Q_m^n - Q_m^n$ et les résonances en dehors de la diagonale aux corrélations entre des sites $Q_m^n$ de natures différentes. Nous avons extrait à droite de la figure les tranches représentatives des différentes corrélations (Figure 34 (b à e)).

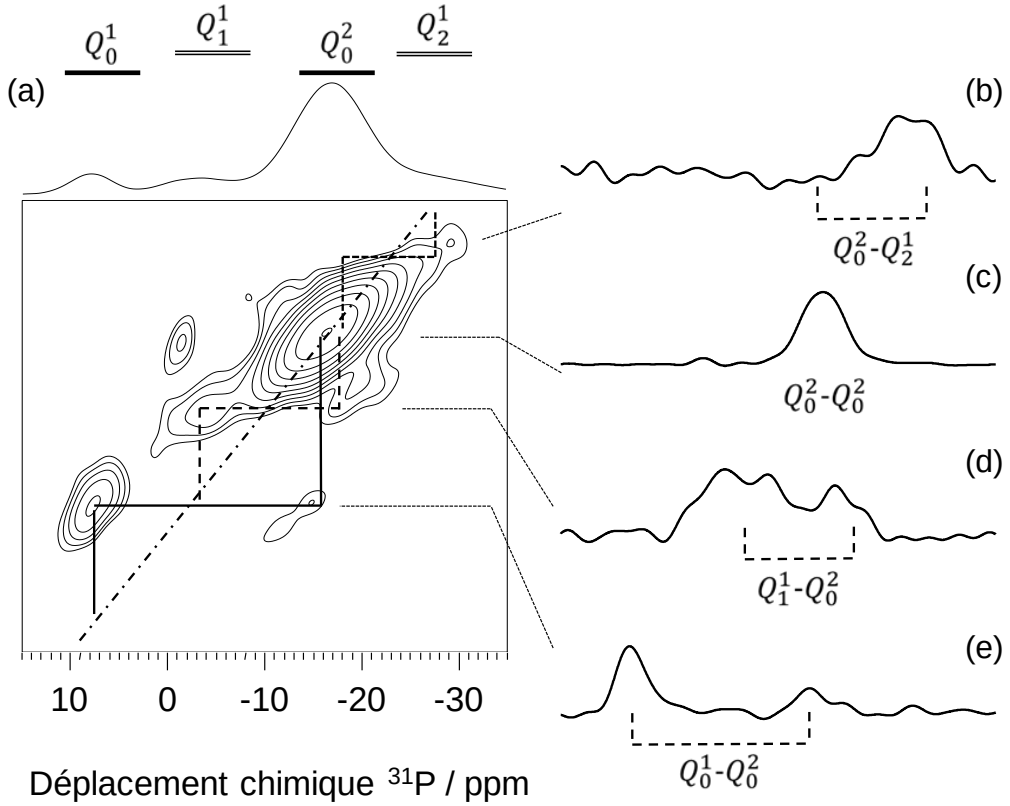



*Figure 34 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}$P pour le verre $AgPO_3$-$3Al_2O_3$* (b-e) *Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Q_m^n$ .*

Comme attendu, une importante présence de corrélations $Q_0^2 - Q_0^2$ est observée (Figure 34 (c)), signifiant que, malgré l'incorporation de 3 % mol. d'$Al_2O_3$, une certaine longueur de chaîne de tétraèdres $PO_4^{3-}$ est conservée. En effet, le ratio O/P est égal à 3,09 pour *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* ce qui indique que la longueur de chaîne moyenne est de 10 unités contre une chaîne de longueur théorique infinie pour le verre *$AgPO_3$* [*SAL 98*].

Par ailleurs, trois autres corrélations sont observées pour les tranches (b), (d) et (e), correspondant à des entités $Q_0^2$, reliées à des sites de bout de chaînes connectés à 0, 1 ou 2 aluminiums ($Q_0^1$ , $Q_1^1$, ou $Q_2^1$) ce qui permet ainsi de montrer que le réseau est principalement constitué de longues chaînes de phosphate connectées par des entités de bout de chaînes liées à l'alumine. L'absence d'auto-corrélations $Q_0^1 - Q_0^1$ indique que ces sites $Q_0^1$ sont des extrémités de chaînes et non des dimères. Ce spectre de corrélation sera comparé avec celui du même verre contenant AgI (cf. Chapitre III § III.2.2.1.)

La figure 35 compare les spectres RMN MAS pour le noyau $^{109}$Ag pour les compositions vitreuses *$AgPO_3$* et *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$*.

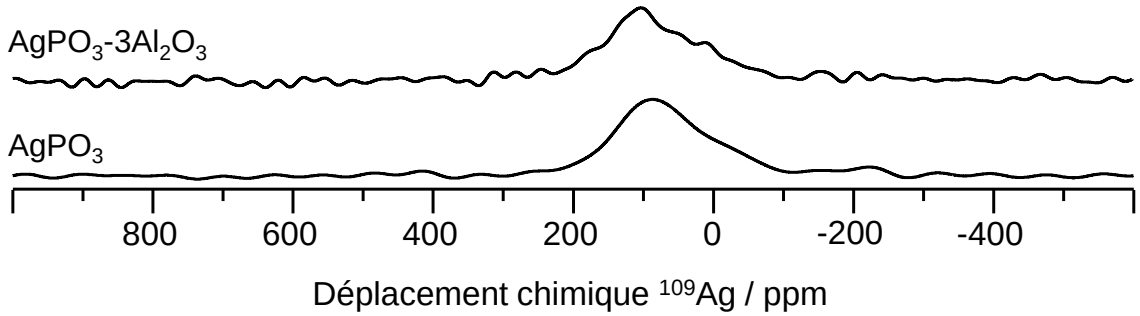



*Figure 35 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}Ag$ des verres $AgPO_3$ et $AgPO_3$-$3Al_2O_3$.*

On peut observer la présence d'une seule résonance large pour les deux compositions ainsi qu'un faible déplacement chimique (environ +10 ppm) entre le spectre d'*$AgPO_3$* et le spectre d'*$AgPO_3$-$3Al_2O_3$*. Ceci indique que l'environnement de l'argent, c'est-à-dire le nombre moyen et la nature des atomes autour de l'argent, varie peu avec l'ajout d'alumine. En revanche, le déplacement chimique indique que la distance moyenne Ag-O diminue légèrement lors de l'insertion d'aluminium au sein de la structure [*WUL 05*].

## 2. Influence de l'insertion de l'alumine dans un verre de type $Ag_5P_3O_{10}$

Les spectres RMN MAS de l'aluminium ($^{27}Al$) des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0,9 ; 1,3]) sont reportés sur la figure 36.

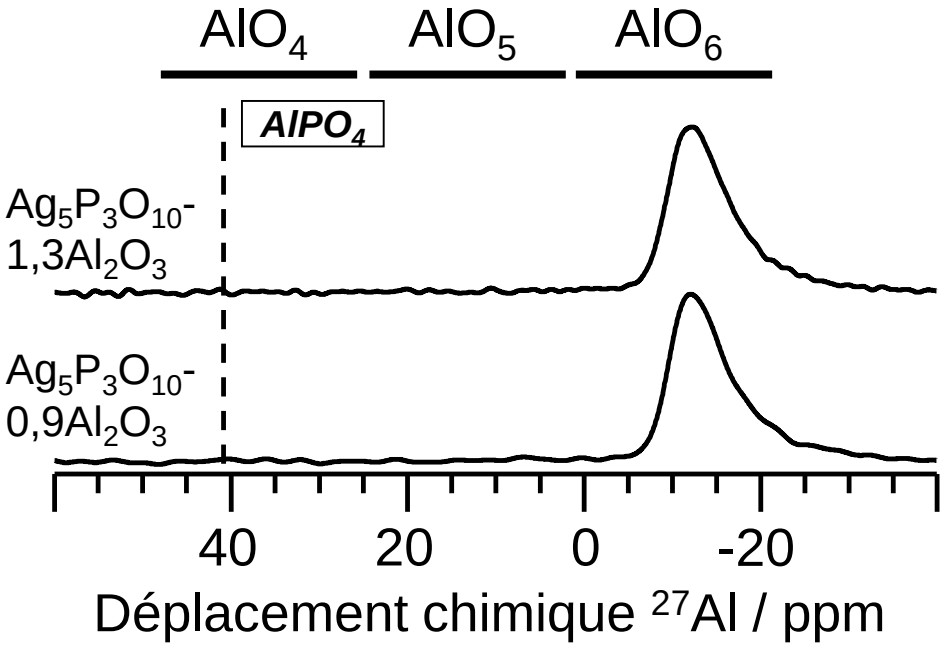



*Figure 36 : Spectres RMN MAS (18,8 T) du noyau $^{27}Al$ des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0,9 ; 1,3]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué.*

Une seule résonance à -13 ppm est observée, correspondant à de l'aluminium en coordinence octaédrique avec l'oxygène, $AlO_6$ [*MAC 02*]. Ce résultat peut apparaître comme surprenant. En effet, compte tenu de la présence d'$AlPO_4$ cristallisé dans le verre *$Ag_5P_3O_{10}$-$1,3Al_2O_3$* observée en microscopie (cf. Chapitre II), on aurait pu

s'attendre à la présence d'un pic caractéristique à 41,6 ppm en RMN de l'aluminium. Il est possible que la très faible quantité de cristaux ne permette pas la détection par RMN. On note que contrairement aux verres *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* et *$AgPO_3$-$5Al_éO_3$* (Figure 31), la forme des résonances montre cette fois une allure asymétrique caractérisitique des noyaux quadripolaires, ceci malgré l'utilisation d'un haut champ magnétique (18,8 T). Ceci indique que l'environnement local des noyaux $^{27}$Al est nettement moins régulier dans les verres *$Ag_5P_3O_{10}$* que dans les verres *$AgPO_3$*.

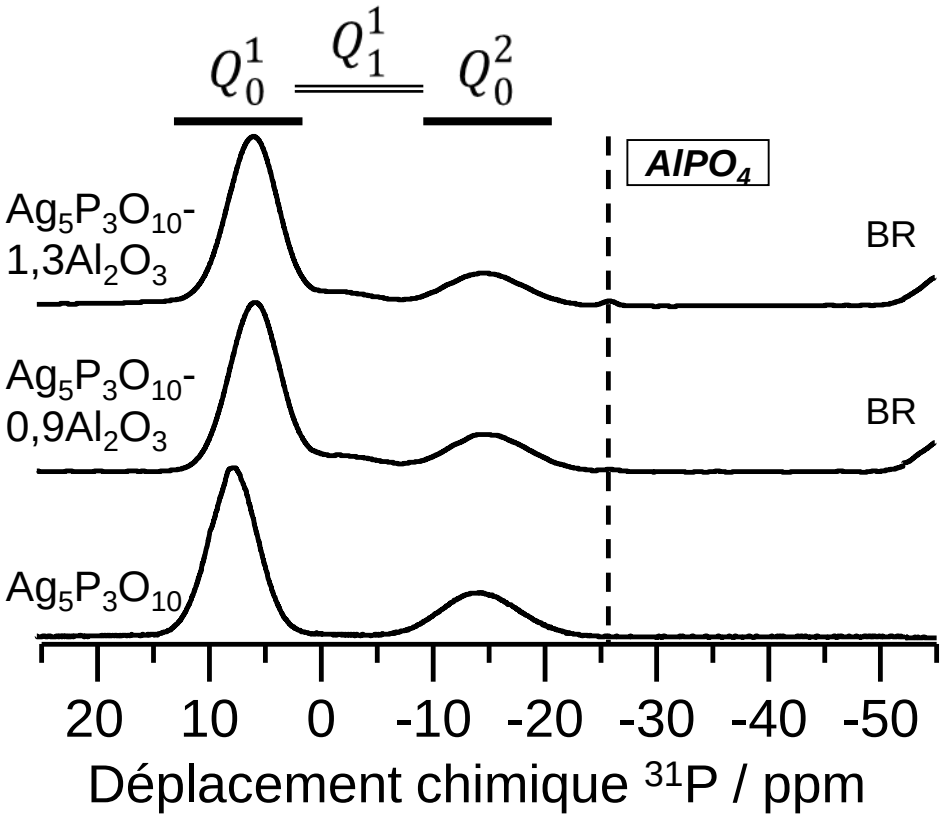



*Figure 37 : Spectres RMN MAS du noyau $^{31}$P (9,4 T) des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ou 1,3]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué ; BR : bande de rotation.*

Les spectres de RMN MAS du noyau $^{31}$P pour les verres *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$* sont reportés sur la figure 37. Ils peuvent être décomposés en trois résonances situées à 7,5 ppm, -1 ppm et -14,2 ppm, correspondant respectivement aux entités $Q_0^1$, $Q_1^1$ et $Q_0^2$. Une différence de valeur des déplacements chimiques des sites $Q_m^n$ est observée en comparaison avec le verre *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* (Tableau 32), probablement due à la présence de chaînes plus courtes dans les composés à base $Ag_5P_3O_{10}$ [*TRI 07*].

Il apparaît également une résonance à -25,9 ppm dans la composition *$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$* caractéristique de la phase cristallisée $AlPO_4$. Ce résultat est cohérent avec les observations réalisées en microscopie électronique (cf. Chapitre II).

Le rapport $Q_0^1$ $(Q_0^2 + Q_1^1)$ reste égal à deux quel que soit le taux en alumine, ce qui correspond au rapport $Q_0^1$ $Q_0^2$ calculé pour un tripolyphosphate sans aluminium. Il n'y a donc pas d'entités $Q_0^1$ en excès comme il a été précédemment observé pour les compositions $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ [x = 3 ; 5].

*Tableau 32 : Proportion et déplacement chimique en chaque entité sur la base de la RMN MAS du noyau $^{31}P$ pour les verres $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$-$0{,}9Al_2O_3$.*

| | Proportions des entités dans le verre (± 2) *[Déplacement chimique/ ppm (± 0,1)]* | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $Q_0^1$ | $Q_1^1$ | $Q_0^2$ | $Q_2^1$ |
| $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ | 7,6 % *[7,1]* | 10,3 % *[-3,4]* | 70,5 % *[-17,9]* | 11,6 % *[-21,5]* |
| $Ag_5P_3O_{10}$-$0{,}9Al_2O_3$ | 65,8 % *[7,5]* | 10,7 % *[-1,0]* | 23,5 % *[-14,2]* | |

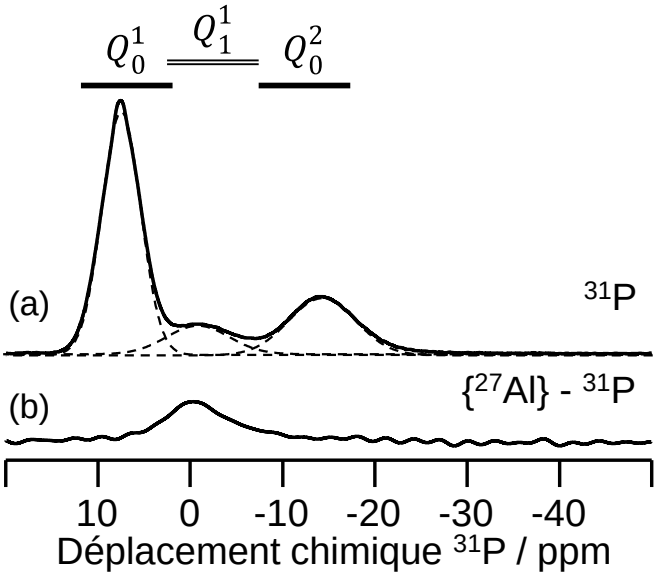



*Figure 38 : Spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ (a) et polarisation croisée (CP) du noyau $^{31}P$ vers le noyau $^{27}Al$ pour le verre $Ag_5P_3O_{10}$-$0{,}9Al_2O_3$ (b).*

La polarisation croisée {$^{27}$Al}-$^{31}$P du verre $Ag_5P_3O_{10}$-$0{,}9Al_2O_3$ (Figure 38) montre uniquement la présence de sites $Q_1^1$.

Nous concluons ainsi que l'alumine est incorporée dans le verre $Ag_5P_3O_{10}$ sans réorganisation des atomes d'argent et d'aluminium, selon l'équation (2) :

$$2\ Q_0^2 + Al - O - Al \rightarrow 2\ Q_1^1 \qquad (2)$$

Une réorganisation locale des liaisons entre l'aluminium et les sites $Q_0^1$, comme décrit dans les équations (3-5), n'est pas observée ici. Ceci est probablement dû à une plus grande quantité d'entités $Q_0^1$ dans le verre $Ag_5P_3O_{10}$ en comparaison avec le verre $AgPO_3$.

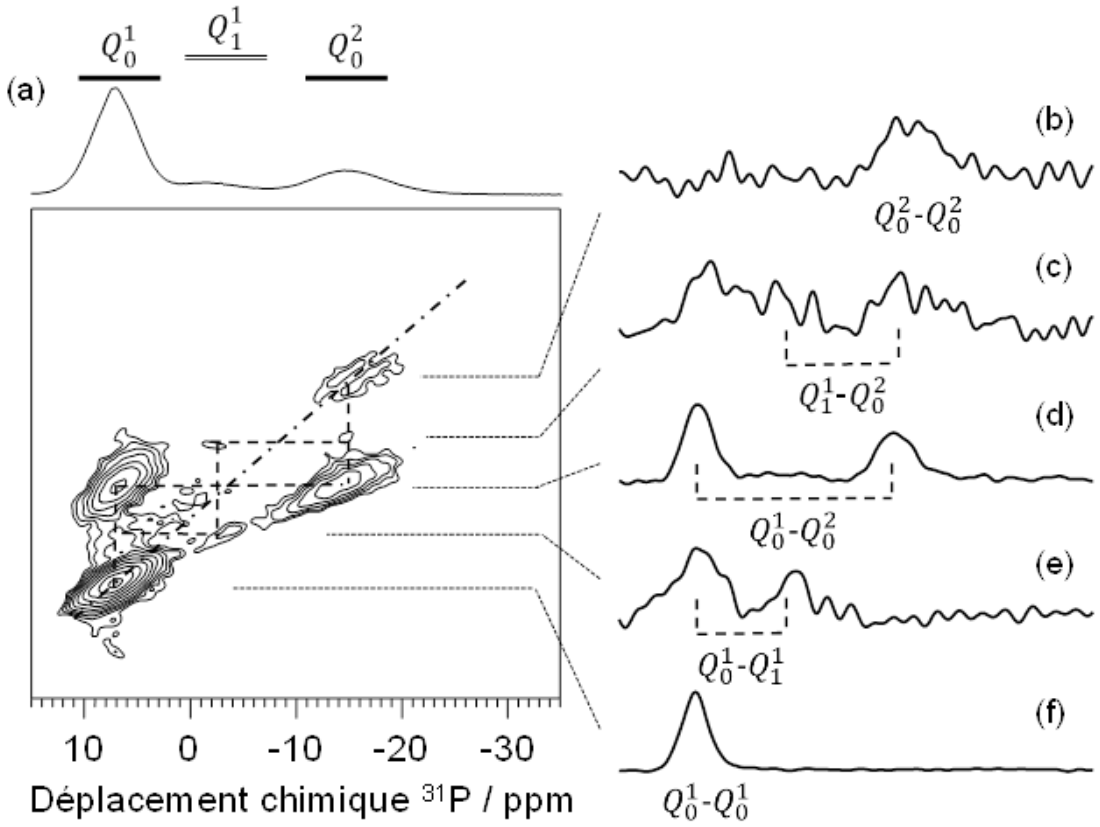



*Figure 39 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}$P pour le verre $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$ (b-f) Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Q_m^n$.*

La figure 39 montre le spectre RMN MAS BABA du noyau $^{31}$P du verre *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*. Nous avons extrait à droite de la figure les tranches représentatives des différentes corrélations (Figure 39 (b à f)).

Compte tenu du fait que l'unité structurale de base de l'échantillon d'*$Ag_5P_3O_{10}$* est trimérique, la corrélation $^{31}$P-$^{31}$P principale attendue dans l'échantillon d'*$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$* est $Q_0^1 - Q_0^2$, comme observée sur la tranche (d) de la figure 39. Contrairement à l'échantillon précédent, une forte auto-corrélation $Q_0^1 - Q_0^1$ est observée sur la diagonale du spectre 2D (Figure 39 (f)), indiquant une grande quantité de dimères (unités pyrophosphates). La présence de ces dimères est inattendue, surtout en quantité aussi importante.

Un faible taux de corrélations $Q_0^2 - Q_0^2$ est aussi observé (Figure 39 (b)), montrant la présence de quelques chaînes, composées d'au minimum 4 tétraèdres $PO_4$ dans le réseau. La présence de chaînes est bien entendu à relier en compensation à la présence de dimères. Les liaisons entre l'aluminium et les groupements phosphates sont observées sur les spectres (c) et (e) et correspondent respectivement aux corrélations $Q_1^1 - Q_0^2$ et $Q_0^1 - Q_1^1$, signifiant que dans ce type de verre l'aluminium est non seulement lié aux groupes de bout de chaînes ($Q_1^1 - Q_0^2$), mais aussi à des unités dimériques ($Q_0^1 - Q_1^1$). Ces résultats étaient attendus compte tenu de la très faible longueur moyenne de chaîne.

Nous pouvons en conclure que le réseau vitreux de cet échantillon est principalement constitué de courtes chaînes de phosphate et d'unités dimériques connectées par des polyèdres d'aluminium octaédriques.

La figure 40 montre les spectres RMN MAS pour le noyau $^{109}$Ag pour les verres de composition *$Ag_5P_3O_{10}$* et *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*.

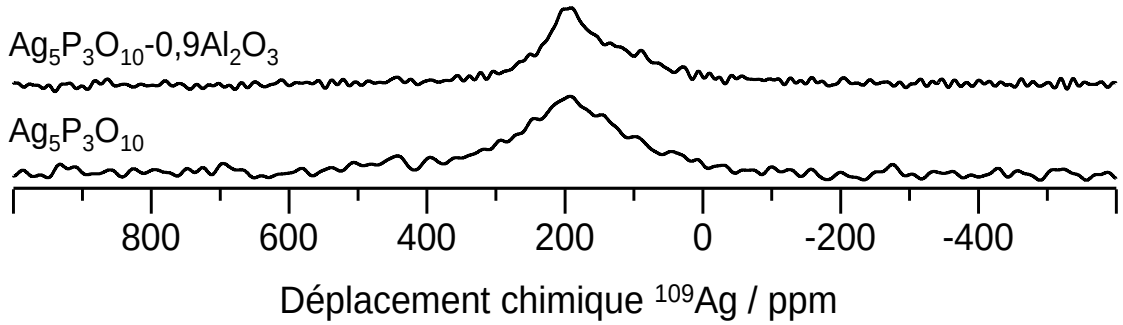



*Figure 40 : Spectres RMN MAS du noyau $^{109}$Ag (9,4T) des verres $Ag_5P_3O_{10}$ et $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$.*

On peut observer, comme dans le cas des métaphosphates, la présence d'une seule résonance large quelle que soit la composition. Contrairement aux verres de métaphosphates, l'ajout d'alumine (à ces teneurs qui sont plus faibles), ne semble pas engendrer de déplacement chimique observable sur les spectres RMN $^{109}$Ag. Cela est peut-être dû à la trop faible teneur en aluminium insérée dans le réseau. L'absence de différence entre les deux spectres que ce soit du point de vue de la forme de la résonance ou du déplacement chimique ($\delta_{iso}$) indique que l'insertion d'alumine à hauteur de 0,9 % mol., n'a ni d'effet sur l'environnement de l'argent ni sur la distance moyenne des liaisons Ag-O.

En résumé, l'ajout d'alumine, même à faible teneur dépolymérise et réticule le réseau. La dépolymérisation/réticulation s'accompagne de la formation d'entités $Q_1^1$ majoritairement relié à des sites $Q_0^2$. Néanmoins, la teneur en alumine est trop faible pour détecter un effet sur l'environnement de l'argent.

## 3. Influence de l'insertion de l'alumine dans un composé de type $Ag_4P_2O_7$

Il a été montré, dans le chapitre précédent, que le composé $Ag_4P_2O_7$ synthétisé par précipitation était totalement cristallisé. Néanmoins, afin de compléter notre étude sur l'effet de l'ajout d'$Al_2O_3$ dans des phosphates d'argent, nous reportons ici le cas des pyrophosphates.

La figure 41 montre les spectres RMN MAS de l'aluminium ($^{27}$Al) des composés du système $Ag_4P_2O_7$-x$Al_2O_3$ (x = [1 ; 1,7]).

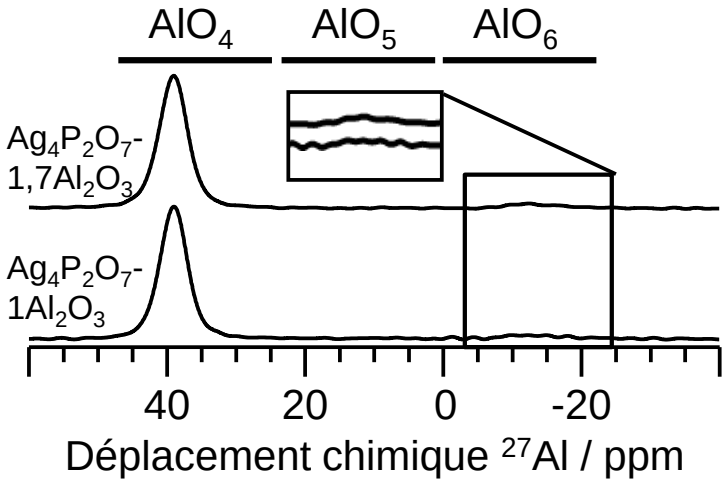



*Figure 41 : Spectres RMN MAS (18,8 T) du noyau $^{27}Al$ des composés du système $Ag_4P_2O_7$-$xAl_2O_3$ (x = [1 ; 1,7]).*

Une résonance majoritaire à 40 ppm est observée sur la figure 41, correspondant à de l'aluminium en coordinence tétraédrique avec l'oxygène, $AlO_4$ [*MAC 02*]. Une très faible résonance apparaît également à -13 ppm sur les deux spectres RMN MAS. Cela indique la présence mineure (5 à 8 %) d'octaèdres d'aluminium $AlO_6$. On note que contrairement aux deux compositions vitreuses précédentes, cette fois l'aluminium se trouve majoritairement en coordinence tétraédrique. Après calcination de l'$Al(OH)_3$, réactif apportant l'aluminium, dans les mêmes conditions d'élaboration que les composés $Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$ et $Ag_4P_2O_7$-$1,7Al_2O_3$, nous avons mis en évidence par DRX que la phase formée était la phase allotropique delta de l'$Al_2O_3$ dans laquelle une partie (37,5 % at.) de l'aluminium est en coordinence tétraédrique [*WIL 80*]. De ce fait, l'aluminium tétraédrique dans les composés $Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$ et $Ag_4P_2O_7$-$1,7Al_2O_3$ correspondrait à l'aluminium n'ayant pas réagi avec le pyrophosphate.

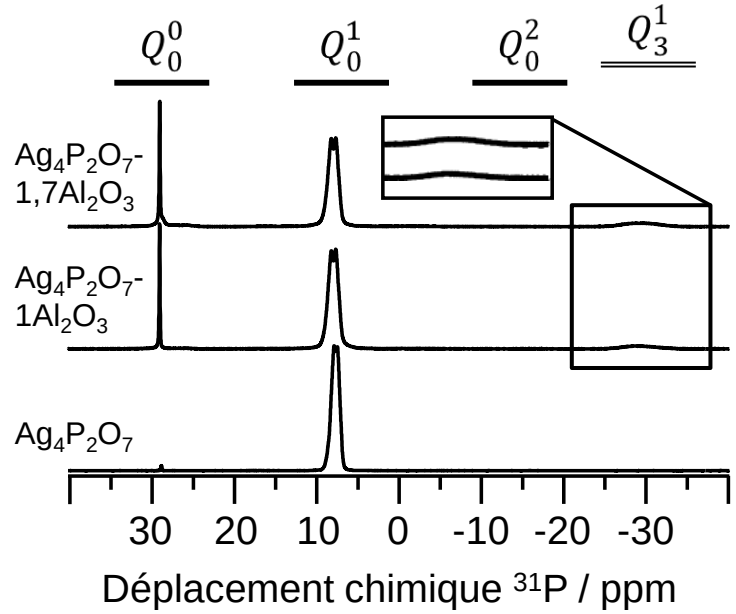



*Figure 42 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}P$ des composés du système $Ag_4P_2O_7$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 1 ou 1,7]).*

Les spectres RMN MAS du noyau $^{31}$P pour les verres *$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$* et *$Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$* sont reportés sur la figure 42. *$Ag_4P_2O_7$* présente en RMN MAS du noyau $^{31}$P deux résonances à 8,2 ppm et 7,5 ppm (dues aux deux sites cristallographiques distincts pour le phosphore qui composent $Ag_4P_2O_7$ [ICDD : 011-0637]). Deux nouvelles résonances apparaissent à 28,9 ppm et -29,1 ppm lors de l'ajout d'alumine. La première, à 28,9 ppm, de forme lorentzienne, est caractéristique d'un environnement cristallisé ; elle était déjà présente dans le spectre d'*$Ag_4P_2O_7$*, mais en très faible proportion. Elle est située dans la gamme de déplacement chimique des sites $Q_0^0$ tels qu'ils sont rencontrés dans *$Ag_3PO_4$*.

La seconde, située à -29,1 ppm, plus large, est attribuable à un composé amorphe. D'après la littérature et l'analyse des spectres RMN MAS du noyau $^{27}$Al (Figure 41), cette phase pourrait correspondre à une phase isotype d'$AgAlP_2O_7$. En effet, l'apparition de la résonance à -29,1 ppm est en corrélation avec l'apparition en RMN MAS du noyau $^{27}$Al d'une résonance de faible intensité à -13 ppm caractéristique de l'aluminium en coordinence octaédrique ($AlO_6$). La littérature atteste de fait, de l'existence de phases cristallisées de pyrophosphates mixtes contenant un élément trivalent en coordinence octaédrique associé à un élément monovalent telles que $KAlP_2O_7$ (Figure 43) et $AgFeP_2O_7$. Ces deux structures, de groupe spatial de symétrie $P2_1/c$ [*NG 72*], ont comme signatures, en RMN MAS du noyau $^{31}$P, un déplacement chimique vers -29 ppm [*CHE 86*, *MAC 02*] correspondant à des sites $Q_3^1$ [*LAN 00*] et en RMN MAS du noyau $^{27}$Al un déplacement chimique vers -13 ppm pour $KAlP_2O_7$ ($AlO_6$ uniquement). Par analogies, la résonance observée à -13 ppm en RMN MAS de l'aluminium ($^{27}$Al) et à -29,1 ppm en RMN MAS du phosphore ($^{31}$P) pour *$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$* et *$Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$* pourraient donc correspondre à un composé amorphe (ou de faible degré de cristallinité) de formule $AgAlP_2O_7$.

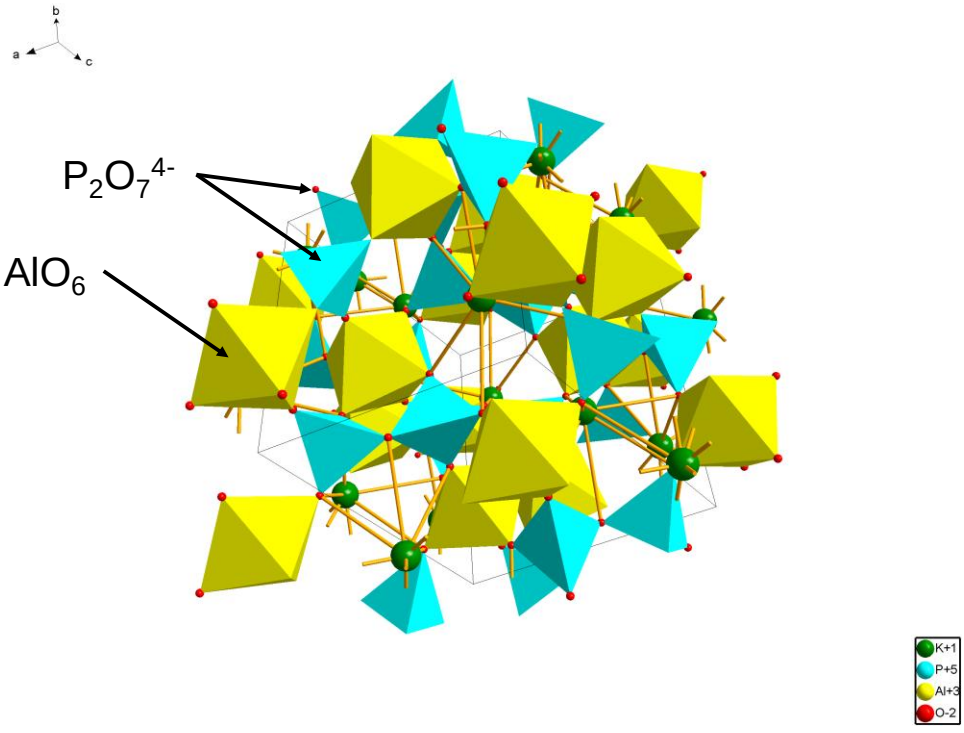



*Figure 43 : Structure $KAlP_2O_7$ [NG 72]*

Nous en concluons que, lors de l'ajout d'alumine dans le réseau d'*$Ag_4P_2O_7$*, la formation d'*$Ag_3PO_4$* et d'$AgAlP_2O_7$ se produit selon l'équation :

$$Al_2O_3 + 5Ag_4P_2O_7 \rightarrow 2AgAlP_2O_7 + 6Ag_3PO_4 \quad (6)$$

Ou : $Al - O - Al + 10\ Q_0^1 \rightarrow 4\ Q_3^1 + 6\ Q_0^0$

La comparaison des proportions de chaque entité obtenues, soit par déconvolution du spectre RMN MAS du noyau $^{31}$P soit par calcul à partir de l'équation 6, est reportée dans le tableau 33. On observe un relatif bon accord entre les deux méthodes de quantification ce qui semble confirmer qu'une phase telle qu'$AgAlP_2O_7$ peut effectivement se former par ajout d'alumine dans un pyrophosphate d'argent (*$Ag_4P_2O_7$*). Cette formation entraîne une dépolymérisation du réseau, responsable de la formation d'*$Ag_3PO_4$*.

*Tableau 33 : Proportions en chaque entité présente dans la composition $Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$ sur la base de la RMN MAS du noyau $^{31}$P et de l'équation 6 (théorique).*

| Entités | $Q_0^0$ (%) | $Q_3^1$ (%) | $Q_0^1$ (%) |
|---|---|---|---|
| Déconvolution du spectre RMN MAS du noyau $^{31}$P | 13 ± 2 | 8 ± 2 | 79 ± 2 |
| Calcul à partir de l'équation 6 | 16 | 11 | 74 |

## 4. Conclusion

Dans le système $Ag_2O$-$P_2O_5$, l'ajout d'alumine dans les verres de composition *$AgPO_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$* entraîne :

- Une dépolymérisation et une réticulation du réseau lors de la formation de liaison P-O-Al, ceci pour des taux en alumine maximaux de 3 % mol. pour *$AgPO_3$* et 0,9 % mol. pour *$Ag_5P_3O_{10}$ ;*
- La réorganisation de l'argent et de l'aluminium sur les différents sites $Q_m^n$ modifiant les connectivités entre tétraèdres $PO_4$ (uniquement dans le cas d'*$AgPO_3$*) ;
- La présence d'aluminium essentiellement en coordinence octaédrique ;
- Une diminution des distances moyennes Ag-O.

Pour le matériau cristallin *$Ag_4P_2O_7$*, l'ajout d'alumine entraîne :

- La formation d'une phase à base d'aluminium de composition $AgAlP_2O_7$ et une dépolymérisation du réseau ;
- La présence d'aluminium essentiellement en coordinence tétraédrique.

# III. Etude structurale des verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

Dans cette partie, on a cherché à définir l'impact sur la structure d'un ajout d'iode (sous forme d'iodure d'argent), jusqu'à une teneur volumique de 1,2 $g.cm^{-3}$, dans les différents matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ précédemment caractérisés. Dans le cas des matériaux vitreux, on s'est limité à ceux qui présentaient un caractère considéré comme homogène, à la limite du seuil de cristallisation : la teneur maximale en alumine est donc de 3 % mol. pour la série $AgPO_3$ et de 0,9 % mol. pour la série $Ag_5P_3O_{10}$ (valeurs correspondant aux fractions molaires en alumine pour le verre initial (fritte), avant réaction avec AgI). Pour les composés de pyrophosphate d'argent ($Ag_4P_2O_7$), la teneur maximale en alumine a été arbitrairement choisie proche de celle des tripolyphosphates d'argent ($Ag_5P_3O_{10}$), *i.e.* 1 % mol. en $Al_2O_3$.

## 1. Etude du degré d'oxydation de l'iode dans les verres

Le degré d'oxydation de l'iode présent dans les compositions verrières a tout d'abord été déterminé par spectroscopie XANES. Seuls les degrés –I (iodure) et +V (iodate) ont été considérés. Le degré 0, correspondant à la forme moléculaire $I_2$, a été jugé peu pertinent en raison de la température d'élaboration des verres car il conduirait, en cas de présence effective, à une volatilisation importante qui n'a pas été mise en évidence. Deux références cristallines, AgI (γ) et $AgIO_3$ ont donc été utilisées. La figure 44 montre les spectres d'absorption X au seuil $L_{III}$ de l'iode pour AgI et $AgIO_3$.

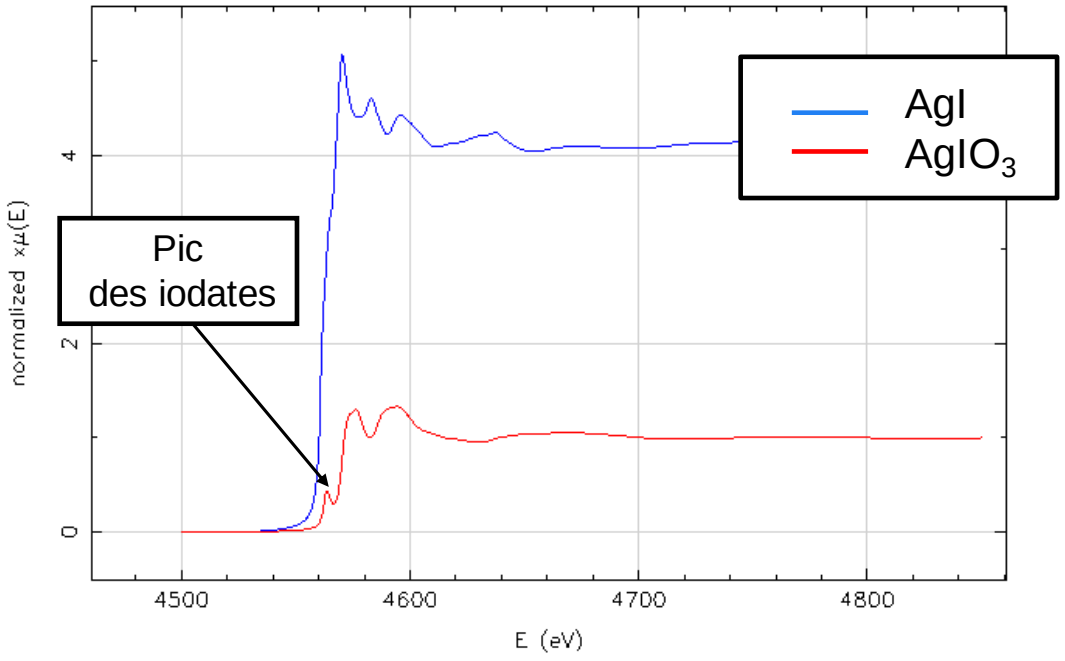



*Figure 44 : Spectres d'absorption X au seuil $L_{III}$ de l'iode des références cristallines AgI et $AgIO_3$ (des facteurs de normalisation différents ont été arbitrairement appliqués pour plus de lisibilité).*

L'analyse de ces spectres met en évidence la présence d'un pic vers 4570 eV (au niveau du seuil d'absorption) sur le spectre d'$AgIO_3$ caractéristique de l'état d'oxydation +V de l'iode (transition vers les niveaux 5d vacants et 5p hybridés

vacants). La présence ou non de ce pic à 4570 eV dans la partie XANES permet de conclure quant à la présence ou non d'iodates. Il est à noter que la présence de ce pic au seuil $L_{III}$ de l'iode a aussi été mise en évidence pour d'autres iodates, comme l'iodate de potassium (en comparaison avec les iodures) [*SHI 08*] et revêt donc un caractère générique.

La figure 45 montre les spectres d'absorption X des différents verres étudiés (*1I-$AgPO_3$*, *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* et *xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* avec x = 0,4 ; 0,6 ; 1) en comparaison avec le spectre du composé $AgIO_3$.

Rappelons que dans la nomenclature des verres décrits dans cette étude, le chiffre situé à gauche de la lettre « I » correspond au taux volumique ($g.cm^{-3}$) en iode inséré dans la composition vitreuse sous forme d'AgI. A titre de comparaison, 1 $g.cm^{-3}$ est environ équivalent à 20 % mass. en iode ou 30 % mol. en AgI.

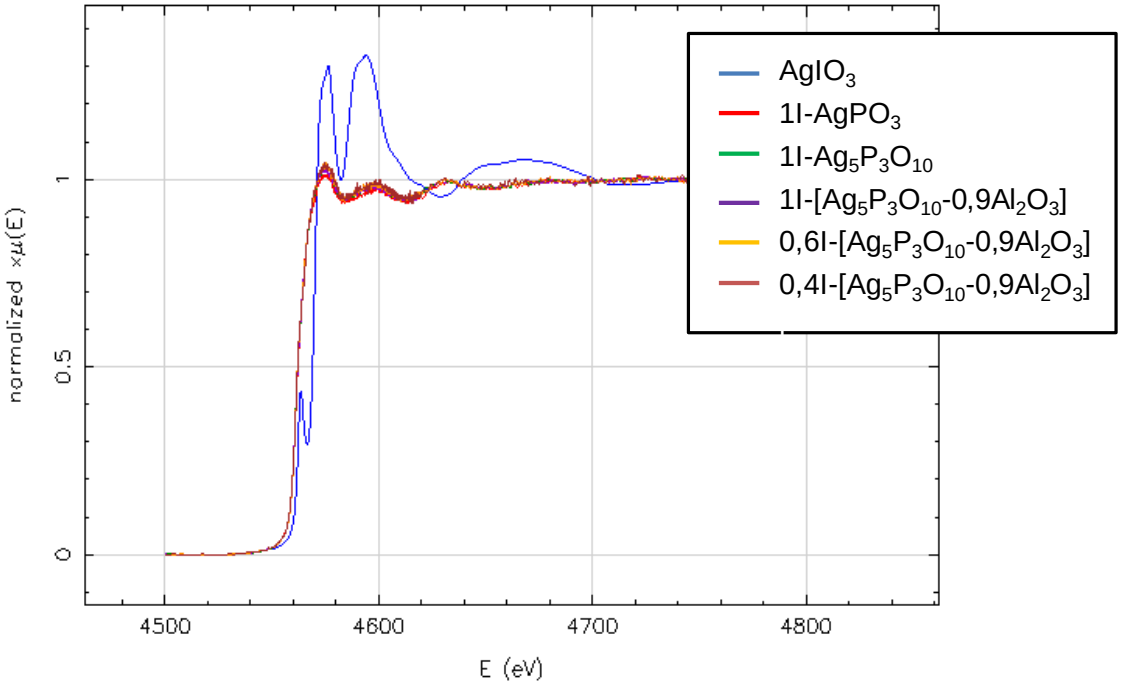



*Figure 45 : Spectres d'absorption X au seuil $L_{III}$ de l'iode pour les différentes compositions à base d'iode comparé à la référence cristalline $AgIO_3$.*

Tous les spectres enregistrés pour les différentes compositions présentent des allures identiques dans la partie XANES et sont reportés sur la figure 45. Quel que soit le verre caractérisé, il n'a pas été retrouvé de pic à 4570 eV dans la zone XANES. Cette absence illustre le fait qu'il n'y a donc pas d'iodates. Même si la totalité des matériaux présentés ci-après n'a pas pu être caractérisée de la sorte en raison d'un nombre trop élevé d'échantillons, nous postulerons par la suite que le degré d'oxydation de l'iode est exclusivement –I (iodure) quels que soient le rapport $Ag_2O/P_2O_5$, la teneur en alumine ou en iode.

## 2. Influence de l'insertion de l'iode sur la structure des verres d'aluminophosphates d'argent

### *2.1 Système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$*

Dans un premier temps, l'impact de l'insertion d'1 g.cm$^{-3}$ d'iode (correspondant à environ 20 % mass. en iode ou 30 % mol. en AgI) dans une matrice de phosphate d'argent sans alumine pour différents rapports $Ag_2O/P_2O_5$ a été analysé.

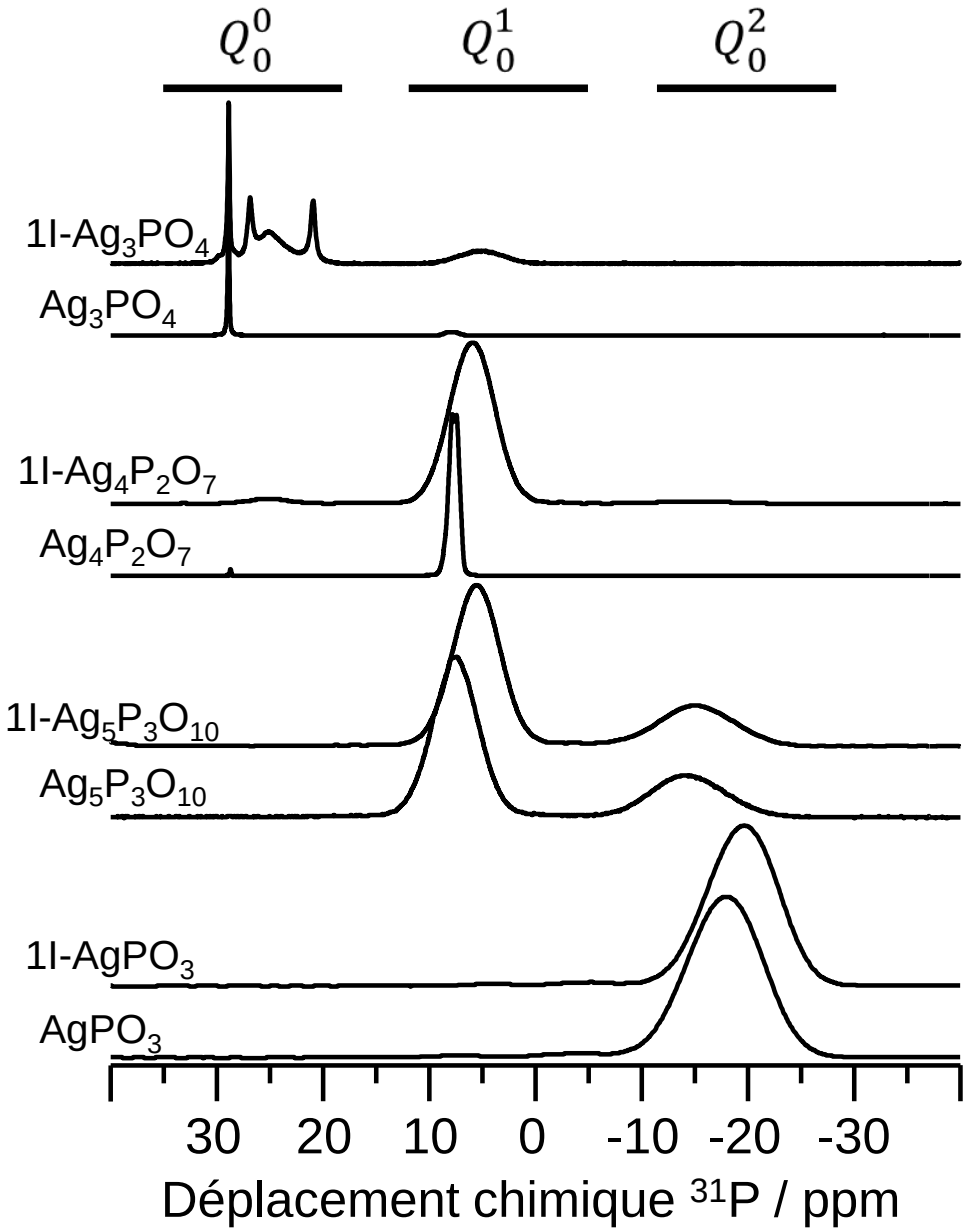



*Figure 46 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{31}$P des compositions du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$. Dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode.*

Les spectres RMN MAS $^{31}$P des composés appartenant au système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ avec 0 et 1 g.cm$^{-3}$ d'iode sont reportés sur la figure 46. En dehors de la série *$Ag_3PO_4$*, les spectres montrent les mêmes types de résonances pour les compositions avec et sans iode. Cela signifie que le réseau n'est pas modifié de manière significative par l'addition d'iodure d'argent. Néanmoins, une variation du

déplacement chimique, jusqu'à -5 ppm, vers des valeurs plus négatives est observée pour toutes les résonances, ce qui montre que AgI a une influence sur la structure du squelette phosphate, qui peut être attribuée à une augmentation locale de l'angle $\mathit{OPO}$ [*OLS 97*] ainsi que de la distance moyenne P-O. De plus, les intensités relatives restent inchangées, montrant, dans le cas des matériaux vitreux, une absence de dépolymérisation du réseau lors de l'insertion d'iode.

Dans le cas de la série $Ag_4P_2O_7$, une modification de la forme des résonances, de lorentzienne à gaussienne, peut être relevée lors de l'ajout d'AgI ce qui illustre à nouveau que l'ajout d'AgI permet d'obtenir une composition vitrifiable sur la base d'un pyrophosphate d'argent initialement cristallisé. Rappelons que ce phénomène a déjà été reporté par d'autres auteurs [*MIN 79, FUJ 99*].

Concernant la composition $Ag_3PO_4$, contrairement à $Ag_4P_2O_7$, l'ajout d'AgI ne permet pas d'obtenir un verre. Le spectre RMN du phosphore 31 montre en effet une résonance fine à 28,9 ppm due à $Ag_3PO_4$ cristallin. Deux résonances larges sont toutefois observées à 25 et 4 ppm qui montrent que des phases amorphes ont tout de même pu se former lors du traitement thermique. Enfin, on observe deux résonances fines à 21 et 27 ppm qui indiquent la formation d'une ou plusieurs phases cristallines. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de phases qui présentent ces $\delta_{iso}$. Par contre, les phases mixtes iodées cristallisées, $Ag_4IPO_4$ et $Ag_5IP_2O_7$, sont décrites dans la bibliographie [*OLE 08, ADA 99*] mais leur déplacement chimique n'a jamais été reporté à notre connaissance. Peut-être pourrait-il donc y avoir présence de ce type de phases dans nos échantillons.

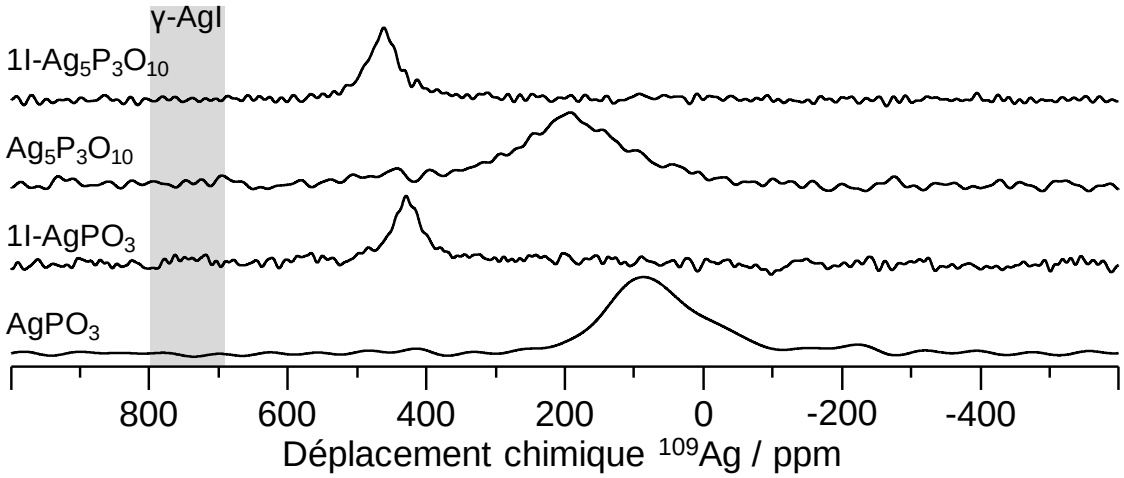



*Figure 47 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}Ag$ des verres du ternaire $AgI\text{-}Ag_2O\text{-}P_2O_5$. ($Ag_2O/P_2O_5 \leq 1{,}66$) ; dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode.*

La figure 47 montre les spectres RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ des verres sans iode et avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode pour un rapport $Ag_2O/P_2O_5 \leq 1{,}66$.

Quelle que soit la composition, une seule résonance est observée mais la présence d'iode induit cette fois une forte modification du spectre. En présence d'iode, un déplacement ainsi qu'un affinement de la résonance est visible. Dans ce dernier cas, le déplacement chimique varie entre 420 et 480 ppm selon le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ ce qui correspond à une gamme médiane entre la valeur caractéristique de la phase γ-AgI à 710 ppm [*LOO 85*] et la valeur caractéristique pour la composition vitreuse $AgPO_3$ à environ 100 ppm et à 195 ppm pour le cas du tripolyphosphate. Le $\delta_{iso}$ situé à un déplacement chimique intermédiaire indique que dans les deux compositions, l'argent a un environnement mixte oxygène/iode [*KAW 02*] (Figure 48).

En présence d'un environnement exclusivement oxygéné, les liaisons Ag-O sont relativement covalentes. Le désordre induit par l'état amorphe implique une distribution des longueurs et des angles de liaisons, qui se traduit par une forte distribution des déplacements chimiques et donc un spectre très large. Au contraire, pour un environnement mixte iode/oxygène de l'argent, le caractère en moyenne plus ionique implique des contraintes stériques moins fortes, ce qui conduit à une plus faible distribution des $\delta_{iso}$ et par conséquent on observe un affinement de la résonance en RMN MAS du noyau $^{109}$Ag. On peut noter que ce comportement a été observé pour le noyau $^{207}$Pb dans des verres d'oxychlorures [*MON 01*].

On observe par ailleurs, pour les verres contenant de l'iode, un déplacement des résonances vers des valeurs plus grandes lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ augmente. Cela s'explique par une diminution des distances Ag-X (X = I, O) [*WUL 05*]. Rappelons qu'un phénomène identique avait été relevé pour les verres sans iode.

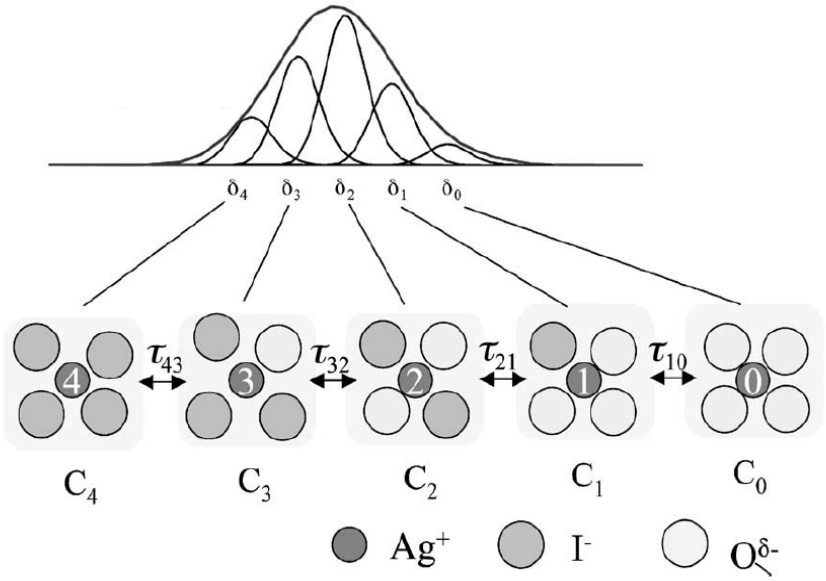



*Figure 48 : Corrélation entre le déplacement des résonances et l'environnement de l'argent [KAW 02].*

L'absence de résonance entre 710 et 780 ppm met en évidence l'absence de cluster d'AgI dans le verre ; dans le cas contraire deux résonances seraient observées : l'une entre 710 et 780 ppm caractéristique d'un environnement uniquement constitué d'iode correspondant à des agrégats d'AgI et l'autre entre 400 et 500 ppm caractéristique d'un environnement mixte oxygène/iode. Cette dernière configuration a été reportée dans la littérature au sein de verres de métaphosphate d'argent par Tomasi *et al.* [*TOM 02*], mais pour des compositions contenant 70 % mol. d'AgI (contre 28 % mol. d'AgI dans la présente étude). Le spectre RMN MAS du noyau $^{109}$Ag présenté sur la figure 49 extrait des travaux de Tomasi *et al.* [*TOM 02*], illustre cet effet de formation d'agrégats à forte teneur en AgI. Dans notre cas, la plus faible teneur en AgI explique l'absence d'agrégats et est conforme aux travaux de Hanaya *et al.* [*HAN 03*] ainsi que de Olsen *et al.* [*OLS 95*], qui observent un phénomène identique dans des verres de composition $AgI\text{-}AgPO_3$ dès lors que la teneur en AgI est inférieure à 65 % mol. d'AgI. Ces deux études concluent d'ailleurs sur le fait que l'iodure d'argent est distribué de manière homogène dans le réseau et que les ions $Ag^+$ sont aussi bien reliés à l'iode qu'à l'oxygène des groupements phosphates.

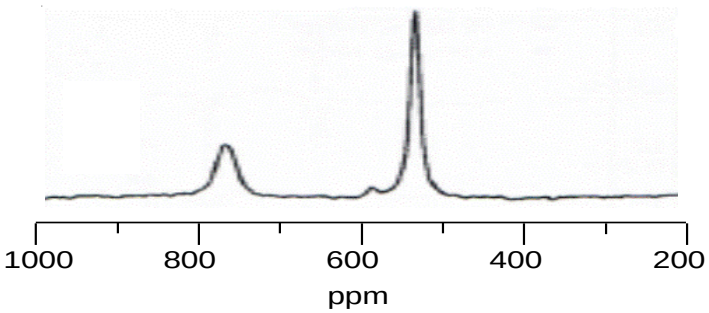
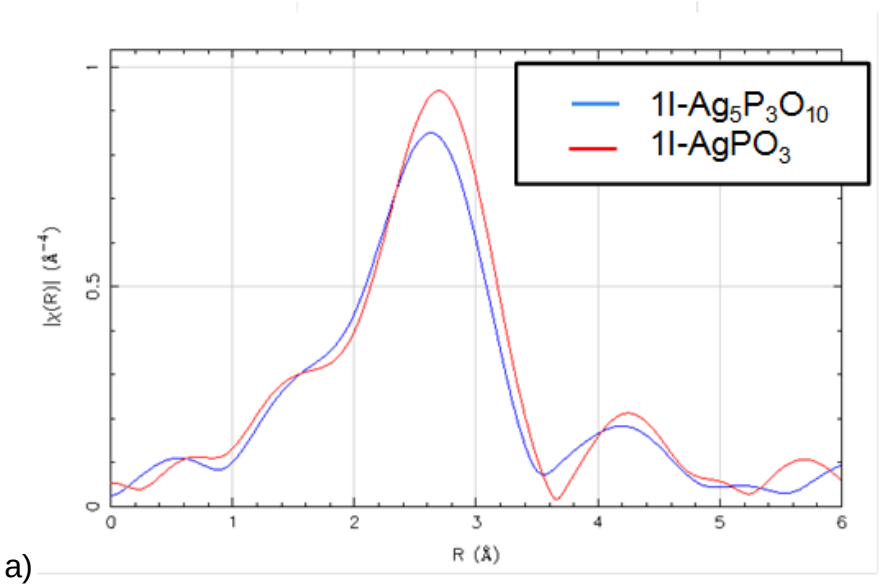
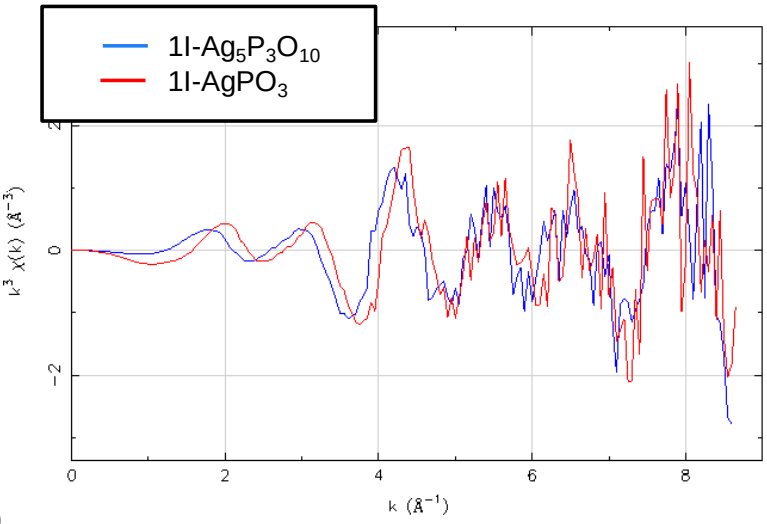



*Figure 49 : Spectre RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ d'un verre d'$AgPO_3$ avec 70 % mol. en AgI [TOM 02], montrant la résonance à 780 ppm attribuée aux cluster d'AgI.*




a)




b)

*Figure 50 : Module de la transformée de Fourier (a) et ajustement dans l'espace des k du signal EXAFS (b) au seuil $L_{III}$ de l'iode, pour les échantillons 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-$AgPO_3$.*

L'environnement local de l'iode dans les verres *1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* a été caractérisé par EXAFS au seuil $L_{III}$ de l'iode. Le principe de la spectroscopie EXAFS est rappelé en annexe VI. La figure 50 montre les spectres EXAFS de ces verres.

Cette caractérisation met en évidence que l'environnement proche autour de l'atome d'iode diffuseur, caractérisé par une grandeur R inférieure à 3,6 Å sur le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS, varie peu avec le rapport $Ag_2O/P_2O_5$. Il est à noter que R, correspondant à une distance, est différent de près de 0,1 Å de la distance réelle entre atomes.

Des différences plus significatives semblent apparaître au-delà de 4 Å. La modélisation du signal EXAFS est résumée dans le tableau 34. Celui-ci détaille les distances entre l'iode et un atome x ($d_{I-X}$), où x peut être de l'iode, de l'argent ou de l'oxygène, et le nombre d'atomes situés à cette distance ($N_{I-X}$). Il est aussi indiqué la valeur $\sigma^2$ correspondant au facteur de Debye-Waller (désordre statique et thermique). Ce dernier est plus important au-delà de 4,5 Å. Les facteurs $\chi^2$ réduit et $\varepsilon_r$ servent à juger de la corrélation entre le spectre modélisé et le spectre acquis (ces deux facteurs devant être les plus faibles possibles). Dans notre cas, les modélisations sont en relativement bon accord avec les données expérimentales mais l'adéquation avec le modèle est meilleure pour le verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. La différence de $\chi^2$ réduit pourrait être due à une imprécision relative au niveau de la seconde sphère de coordination et à l'absence de références cristallines permettant une bonne modélisation dans ce domaine de distances (absence de références incluant simultanément l'iode, l'argent, le phosphore et l'oxygène).

Pour la composition *1I-$AgPO_3$*, 3,5 atomes d'argent (à 2,77 et 2,93 Å) sont présents dans l'environnement proche de l'iode, puis on trouve de l'iode vers 4,88 Å probablement associé à de l'oxygène mais cette présence d'oxygène n'a pu être strictement confirmée.

Pour les atomes au-delà de 5 Å, leur nature exacte ainsi que leur coordinence ne peut être donnée avec précision. Les travaux de Rousselot *et al.* [*ROU 92*] sur la structure de verres $AgPO_3$-AgX [X = I, Br et Cl] ont montré que le premier voisin de l'iode était de l'argent et que celui-ci se situait autour de 2,80 Å avec une coordinence moyenne d'environ 4. Dans nos travaux, la distance Ag-I s'échelonne entre 2,77 et 2,93 Å et la coordinence est d'environ 3,5 ± 0,7 Ag. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que le verre étudié par Rousselot *et al.* [*ROU 92*] avait pour composition $(AgI)_{0,3}(AgPO_3)_{0,7}$, donc il contenait plus d'iodure d'argent que dans cette étude (30 % mol. contre 27 % mol.). Ces auteurs ont également mis en évidence qu'au sein de leur verre, la distance I-I était de l'ordre de 4,5 Å et que d'autres atomes d'argent étaient situés à une distance supérieure à 5 Å. En revanche, aucune donnée concernant la coordinence de ces derniers n'est relatée. Globalement, on observe donc un bon accord avec notre analyse des résultats obtenus en EXAFS.

*Tableau 34 : Paramètres EXAFS de l'iode extraits par modélisation des spectres des verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$.*

| | 1I-$AgPO_3$ [$\chi^2$ réduit : 14,404 / $\varepsilon_r$ : 0,5.$10^{-2}$] | | | | | 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ [$\chi^2$ réduit : 0,005 / $\varepsilon_r$ : 1,9.$10^{-2}$] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atome (X) | $N_{I-X}$ | $\Delta N_{I-X}$ | $d_{I-X}$ (Å) | $\Delta d_{I-X}$ (Å) | $\sigma^2$ | $N_{I-X}$ | $\Delta N_{I-X}$ | $d_{I-X}$ (Å) | $\Delta d_{I-X}$ (Å) | $\sigma^2$ |
| Ag | 2,6 | 0,6 | 2,77 | 0,02 | 0,02 | 2,6 | 0,4 | 2,77 | 0,02 | 0,02 |
| Ag | 0,9 | 0,2 | 2,93 | 0,02 | 0,02 | 0,9 | 0,2 | 2,93 | 0,02 | 0,02 |
| Ag | | | | | | 0,9 | 0,2 | 4,43 | 0,03 | 0,01 |
| I | | | 4,88 | 0,11 | 0,09 | | | 4,70 | 0,09 | 0,10 |
| Ag ou O | | | 5,66 | 0,13 | 0,06 | | | 5,45 | 0,19 | 0,08 |
| Ag ou O | | | 5,74 | 0,13 | 0,06 | | | 5,53 | 0,19 | 0,08 |

Dans le cas de *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*, l'iode est entouré de 4,4 atomes d'argent éloignés d'une distance entre 2,77 Å et 4,43 Å. On trouve ensuite de l'iode à 4,70 Å. Là encore, la présence d'oxygène ne saurait être exclue sur la base de ces résultats. Au-delà, l'absence de référence cristalline à base d'argent, d'iode d'oxygène et de phosphore ne permet pas une attribution précise.

Les résultats présentés dans le tableau 34 mettent en évidence que les premiers voisins (argent) sont situés entre 2,77 Å et 2,93 Å pour les deux verres. Cette distance ne semble donc pas varier significativement avec le rapport $Ag_2O/P_2O_5$. En revanche, un atome d'argent surnuméraire (0,9) apparaît dans le cas du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* à 4,43 Å ce qui est cohérent avec une teneur massique en argent plus élevée pour *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* que pour *1I-$AgPO_3$*. En ce qui concerne les premiers voisins iode (d > 4,7 Å), la distance I-I semble diminuer (de l'ordre 0,2 Å) lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ augmente mais cela reste en limite de précision compte tenu des incertitudes.

La modification de l'environnement de l'iode avec l'augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ est en accord avec ce qui a été déduit des observations de la structure des verres par RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ (Figure 47). La diminution de la distance moyenne Ag-X [X = I, O] lors de l'augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ s'expliquerait par une diminution de la distance Ag-O tandis que la distance Ag-I semble peu affectée pour ce qui est des premiers voisins iode. La grande différence entre les deux compositions reste néanmoins, l'augmentation de coordinence de l'iode lors de l'augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$.

## *2.2 Système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$*

### *2.2.1 Influence de l'insertion de l'iode sur le verre de composition $AgPO_3$-$3Al_2O_3$*

Les spectres RMN MAS de $^{27}Al$ des verres du système xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) sont reportés sur la figure 51. Ces compositions correspondent à des verres de métaphosphate d'argent ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1) auxquels 3 % molaire en alumine ont été ajoutés. Dans cette matrice, de 0 à 1,2 g.cm$^{-3}$ d'iode ont été ajoutés sous forme d'AgI.

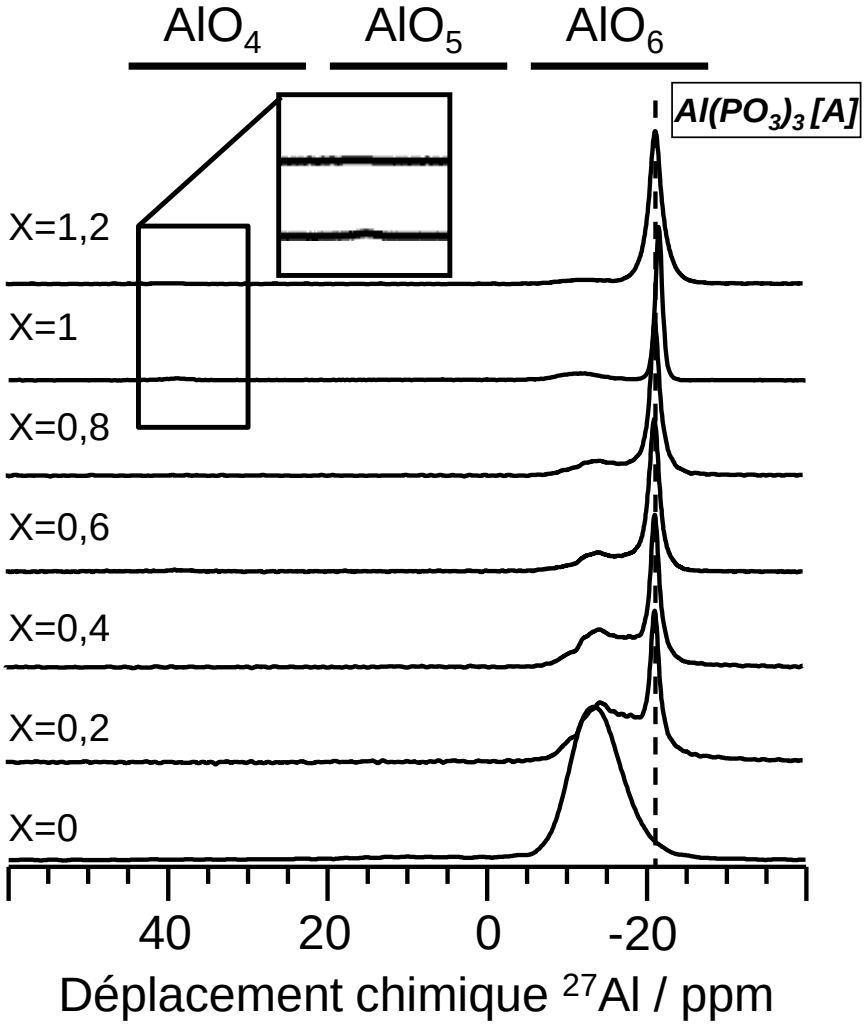



*Figure 51 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{27}Al$ des verres du système xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $Al(PO_3)_3$ [A] cristallisé est indiqué.*

En l'absence d'AgI (x = 0), on observe une seule résonance caractéristique d'un environnement octaédrique ($AlO_6$). Lorsque la teneur en AgI s'accroît, la résonance située à -13 ppm est progressivement remplacée par une autre résonance à -21,4 ppm. Cette résonance, de forme lorentzienne, correspond à la forme cristallisée $Al(PO_3)_3$ [A] [*TRI 08*]. Il est à noter que cette phase a été effectivement observée par microsonde dans le verre avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode (x = 1) (cf. Chapitre II § IV.2.1.). Une seconde résonance à 41,6 ppm de très faible intensité est détectée sur les spectres pour les verres avec 1 et 1,2 g.cm$^{-3}$ d'iode (voir encart sur la figure 51). Cette

résonance est caractéristique d'un environnement tétraédrique laissant supposer soit la présence en faible quantité d'$AlPO_4$, soit la présence d'$AlO_4$ dans une matrice vitreuse. Ainsi, l'évolution des résonances des spectres RMN MAS de $^{27}Al$ révèle que la majeure partie de l'aluminium se trouve mobilisé dans des cristaux de métaphosphate d'aluminium. A fort taux en iode, seule une faible résonance d'$AlO_6$ subsiste dans la phase vitreuse résiduelle. L'ajout d'AgI s'accompagne donc d'une exclusion de l'aluminium du réseau vitreux, ce qui explique la faible quantité d'aluminium mesurée par microsonde au sein de la matrice vitreuse résiduelle (cf. Chapitre II § IV.2.1.). Ainsi, pour la composition x = 1, le pourcentage d'aluminium en coordinence octaédrique localisé dans la phase vitreuse (situé à -15 ppm) représente 17 % de l'Al introduit lors de l'élaboration contre 81,2 % pour l'Al dans la phase cristallisée d'$Al(PO_3)_3$ [A] et 1,8 % en coordinence tétraédrique. Les 17 % d'aluminium en coordinence octaédrique représentent bien les 0,4 % d'$Al_2O_3$ analysés dans la matrice vitreuse par microsonde (2,2 % mol. en $Al_2O_3$ ont été insérés en théorie dans la composition).

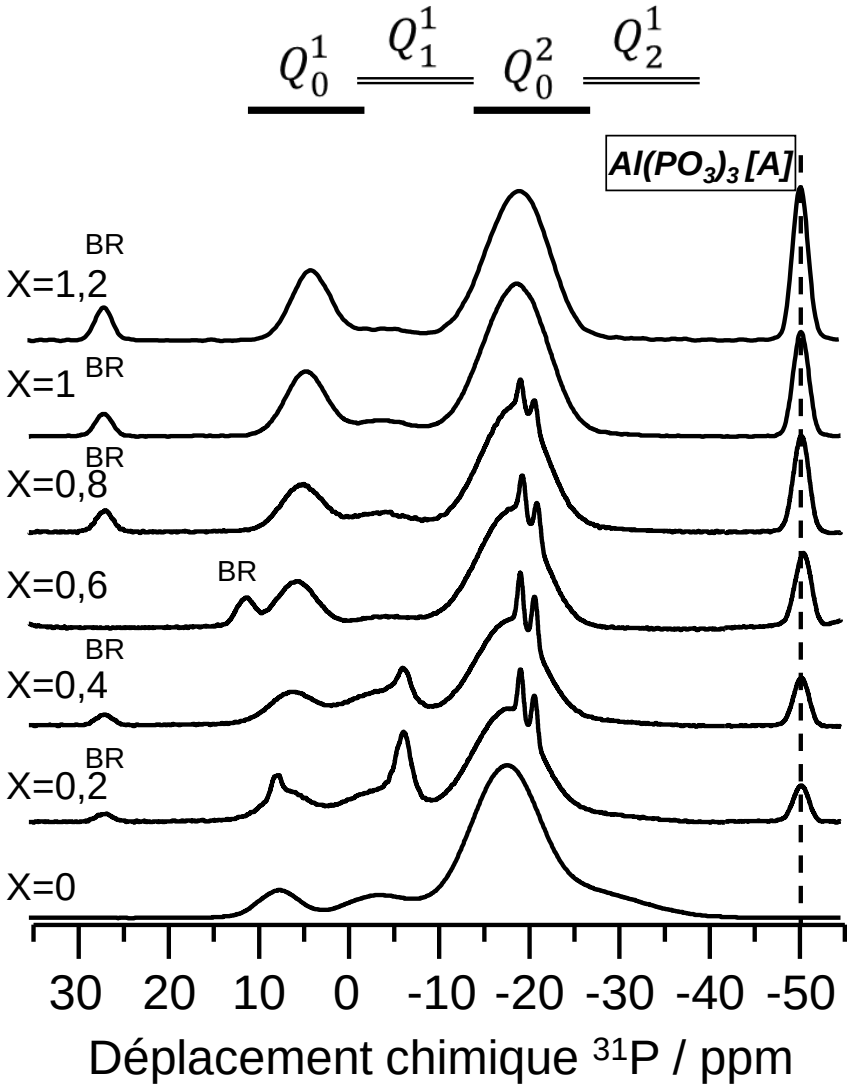



*Figure 52 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}P$ des verres du système xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (x= [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $Al(PO_3)_3$ [A] cristallisé est indiqué / BR : bande de rotation.*

La figure 52 montre les spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ pour les verres du système xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (x= [0-1,2]). Rappelons que pour x=0, cinq résonances sont

observées à 7,1 ppm ($Q_0^1$), -3,4 ppm ($Q_1^1$), -17,9 ppm ($Q_0^2$), -21,5 ppm ($Q_2^1$) et -27,5 ppm ($Q_1^2$).

Comparé au verre sans iode (x = 0), cinq nouvelles résonances apparaissent à 8, -5, -19, -21 et -50,8 ppm sur les spectres RMN MAS du noyau $^{31}$P des verres contenant de l'iode (Figure 52).

La résonance à 8 ppm, présente uniquement dans le verre contenant 0,2 g.cm$^{-3}$ d'iode (x = 0,2) correspond à la formation en très faible quantité d'$Ag_4P_2O_7$ cristallisé qui concentre 5,4 % du phosphore inséré.

Les résonances fines à -5, -19 et -21 ppm n'ont pu être formellement attribuées à un type particulier de cristallisation. Néanmoins, étant donné que la phase $NaAlP_2O_7$ a une résonance caractéristique en RMN MAS du $^{31}$P à -20 ppm [*CHE 86*] et qu'il a été observé par microscopie électronique des cristaux d'$AgAlP_2O_7$ dans le verre à 1 g.cm$^{-3}$ (x = 1) (cf. Chapitre II), nous pouvons émettre l'hypothèse que les résonances à -19 et -21 ppm correspondent à la présence en faible quantité de cristaux d'$AgAlP_2O_7$ dans les verres dont la teneur en iode est entre 0,2 et 1 g.cm$^{-3}$. L'$AgAlP_2O_7$ cristallin concentre au maximum 3,2 % du phosphore initialement introduit dans la composition pour le verre contenant 0,2 g.cm$^{-3}$ d'iode. Ce calcul est basé sur la déconvolution du spectre RMN $^{31}$P. Notons en outre que la coordinence de l'aluminium dans $AgAlP_2O_7$ est une coordinence octaédrique, c'est pourquoi nous pouvons attribuer la forme irrégulière de la résonance $AlO_6$ à -15 ppm sur la figure 51 à la formation de cette structure. La résonance à -5 ppm pourrait être due à une autre phase proche de $AgAlP_2O_7$ mais avec une stœchiométrie différente.

La résonance à -50,8 ppm est due à la forme cristallisée $Al(PO_3)_3$ [A] du métaphosphate d'aluminium [*TRI 08*]. Il est à noter que les différentes cristallisations ont été identifiées par microsonde mais seule la phase $Al(PO_3)_3$ [A], a été détectée par DRX en raison de sa forte quantité dans le verre. En plus de l'apparition de cristallisations (majoritairement la phase $Al(PO_3)_3$ [A]), il est aussi observé la disparition de la résonance à -31,6 ppm, correspondant aux sites $Q_2^1$ et la diminution de l'intensité de la résonance à 5 ppm, caractéristique des sites $Q_1^1$ lorsque le taux en iode augmente. Ces deux phénomènes sont corrélés car l'apparition de cristallisations d'aluminophosphates s'accompagne de plus faibles teneurs en aluminium dans le réseau vitreux résiduel, tendance également attestée par microsonde (cf. Chapitre II). Au final, il ne reste qu'une faible proportion de site $Q_1^1$ dans les verres contenant de l'iode. Elle est estimée à 6,6 % ce qui est de l'ordre de grandeur attendu au regard des 4 % d'Al en coordination octaédrique situés dans la phase amorphe dans le verre à 1 g.cm$^{-3}$ (Figure 51).

Par ailleurs, l'ajout d'iode entraîne également un déplacement des résonances $Q_0^1$ et $Q_0^2$ vers les valeurs plus négatives sans variation du rapport d'intensité $Q_0^1$ $(Q_0^2 + Q_1^1 + Q_2^1)$ : il n'y a donc pas de dépolymérisation du réseau phosphate. Ce déplacement qui est au maximum de -3,6 ppm pour les entités $Q_0^2$ et de -1,5 ppm pour les entités $Q_0^1$, correspond à une augmentation des distances P-O et donc une déformation du réseau. Ceci s'explique par l'incorporation d'un anion volumineux ($I^-$) (rayon ionique : 2,16 Å) à l'intérieur de la matrice vitreuse. Nous avons confirmé cet effet d'expansion du réseau par le calcul du volume molaire des verres *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* et *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]*. Compte tenu de volumes molaires respectifs de 79,2 cm$^3$.mol$^{-1}$ pour le verre sans iode et de 108,2 cm$^3$.mol$^{-1}$ pour le verre avec iode, l'expansion du réseau est de 36,6 % (valeurs de volume molaire et d'expansion calculées à partir des formules présentées dans les travaux de Swenson *et al.* [*SWE*

*96*]). Ce résultat confirme l'effet d'expansion du réseau lors de l'ajout d'iode. On note qu'une étude équivalente sur le verre *$AgPO_3$* reportée par Sidebottom [*SID 00*] a montré une expansion de 36 % du réseau pour un taux en iode incorporé dans leur verre équivalent au taux incorporé dans nos verres.

Des informations complémentaires concernant l'évolution des connections entre unités phosphates dans les verres d'aluminophosphates d'argent lors de l'ajout d'AgI ont été obtenues par l'acquisition d'un spectre de corrélation $^{31}$P-$^{31}$P (BABA) sur le verre contenant 1 g.cm$^{-3}$ d'iode (x = 1) (Figure 53).

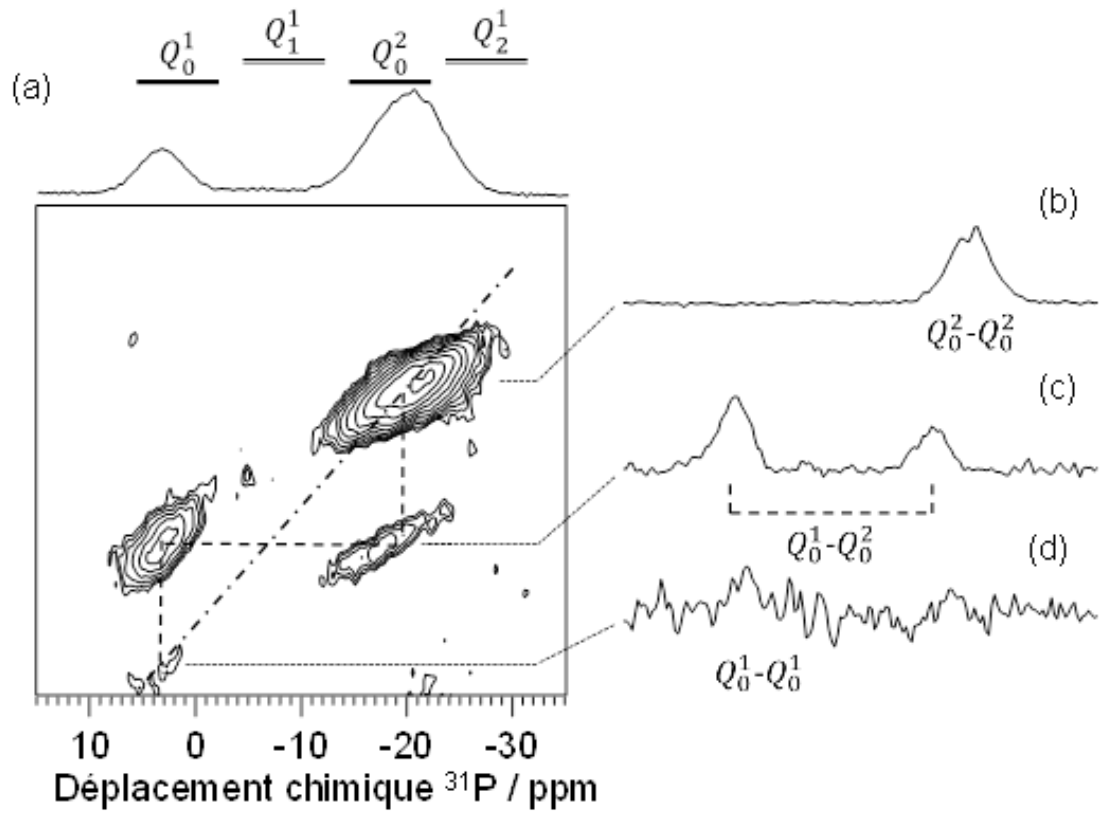



*Figure 53 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}$P pour le verre 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (b-d) Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Q_m^n$.*

Contrairement au verre sans iode (Figure 34), la figure 53 (a) montre la présence quasi exclusive d'entités $Q_0^n$ [n = 1, 2]. L'intensité de la résonance $Q_1^1$, dont la présence peut encore être déduite sur le spectre MAS de la figure 52, est trop faible pour donner lieu à des signaux de corrélation. Une importante corrélation $Q_0^2 - Q_0^2$ est observée (Figure 53 (b)) sur la diagonale, avec également, en plus faible proportion, des corrélations entre espèces dimériques $Q_0^1 - Q_0^1$ (Figure 53 (d)). Hors de la diagonale, on observe des corrélations $Q_0^1 - Q_0^2$ (Figure 53 (c)), indiquant la présence de liaisons de bout de chaînes de longueurs supérieures à 3.

Ce spectre de corrélation $^{31}$P-$^{31}$P est à comparer avec celui du verre équivalent sans iode, qui a été présenté sur la figure 34 du paragraphe II.1.. On trouve dans les deux cas les corrélations $Q_0^2 - Q_0^2$ et $Q_0^1 - Q_0^2$, avec des intensités à peu près équivalentes. Par contre, les corrélations liées à la connectivité par l'aluminium ($Q_1^1 - Q_0^2$ et $Q_2^1 - Q_0^2$) ne sont plus observés en présence d'iode. Ceci était attendu, d'une part en raison de la faible fraction résiduelle d'aluminium dans la fraction vitreuse (cf.

analyse par microsonde dans le chapitre II) et, d'autre part, de la faible intensité des résonances $Q_m^1$ (m>1) dans le verre contenant de l'iode (la deuxième raison étant bien sûr la conséquence de la première).

Une très faible corrélation $Q_0^1 - Q_0^1$ est détectée pour le verre avec iode (Figure 53), qui indiquerait une présence très mineure d'unités dimériques de type pyrophosphate. Néanmoins, sa très faible intensité ne permet pas de conclure à une présence significative de ces motifs structuraux.

On peut donc conclure qu'à l'exception de la disparition des corrélations impliquant l'aluminium, les motifs structuraux du réseau phosphate ne sont pas significativement modifiés par l'ajout d'iode.

La figure 54 reporte les spectres RMN MAS du noyau $^{109}$Ag des verres sans iode et avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode. Comme pour le verre sans alumine, l'insertion dans le verre *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* impacte la structure locale de l'argent et a également un effet sur la distance Ag-X [X = I, O].

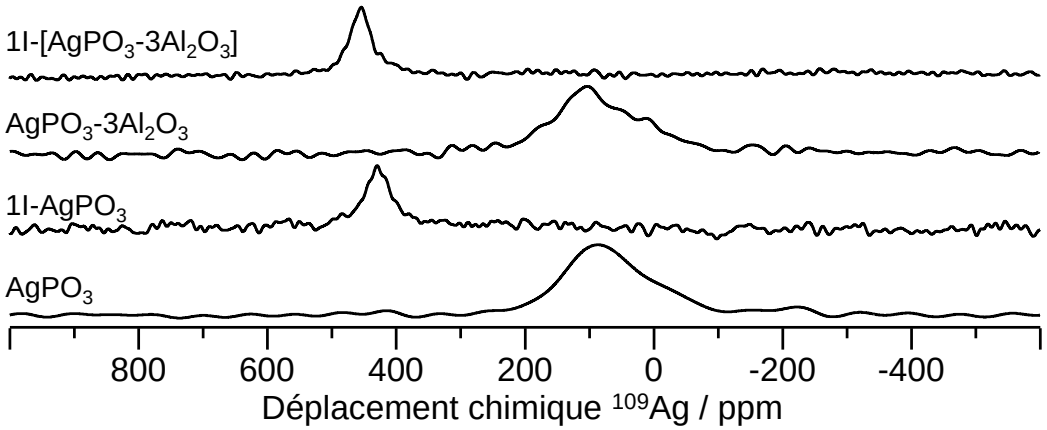



*Figure 54 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}$Ag des verres $AgPO_3$, 1I-$AgPO_3$, $AgPO_3$-$3Al_2O_3$, 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$].*

Comme pour les verres de métaphosphate sans alumine, quelle que soit la composition, une seule résonance est observée. Ceci montre que même en présence de 3 % mol. en alumine, l'iode s'insère dans le réseau phosphate sans former d'agrégats d'AgI. Comme dans le cas sans alumine (cf. Chapitre III § III.2.1), en présence d'iode, un déplacement ainsi qu'un affinement des résonances est visible. Cela signifie que l'environnement de l'argent n'est plus seulement composé d'oxygène, mais également d'iode. Selon les travaux de Van Wüllen *et al.* [*WUL 05*], une diminution de la distance moyenne par rapport à l'argent n'est pas à exclure compte tenu du déplacement des résonances. Par ailleurs, il est observé un même écart d'environ +10 ppm entre les spectres des compositions *$AgPO_3$* et *$AgPO_3$-$3Al_2O_3$* mais aussi entre *1I-$AgPO_3$* et *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]*. Cet écart peut s'interpréter par une modification de l'environnement de l'argent et une diminution des distances moyennes Ag-X (X = I, O) lors de l'insertion de l'aluminium et ceci en dépit d'une teneur résiduelle en aluminium très faible dans la fraction vitreuse du composé *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]*.

En résumé, l'ajout d'AgI dans un métaphosphate d'argent contenant 3 % molaire en alumine ($AgPO_3$-$3Al_2O_3$), entraîne une diminution du taux d'aluminium dans le réseau vitreux car il s'accompagne de cristallisations de phosphates d'aluminium. Du point de vue structural, l'iode est incorporé de manière homogène sans formation d'agrégats d'AgI. Cette insertion n'engendre pas de dépolymérisation du « sous-réseau » phosphate, mais, en revanche, celui-ci se distend par augmentation des distances moyennes P-O.

Parallèlement, l'iode a pour effet de diminuer la distance moyenne Ag-X mais aussi de modifier l'environnement de l'argent qui passe alors d'un environnement totalement oxygéné à un environnement mixte oxygène/iode. A fort taux en iode (environ 1 $g.cm^{-3}$), la formation de cristallisations de trois types, $AlPO_4$, $AgAlP_2O_7$et $Al(PO_3)_3$ [A] entraîne la présence conjointe d'aluminium en coordinence tétraédrique et octaédrique.

### *2.2.2 Influence de l'insertion de l'iode sur le verre de composition $Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$*

Les spectres RMN MAS du noyau $^{27}Al$ des verres du système *$xI$-$[Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3]$* (x = [0-1,2]) sont reportés sur la figure 55.

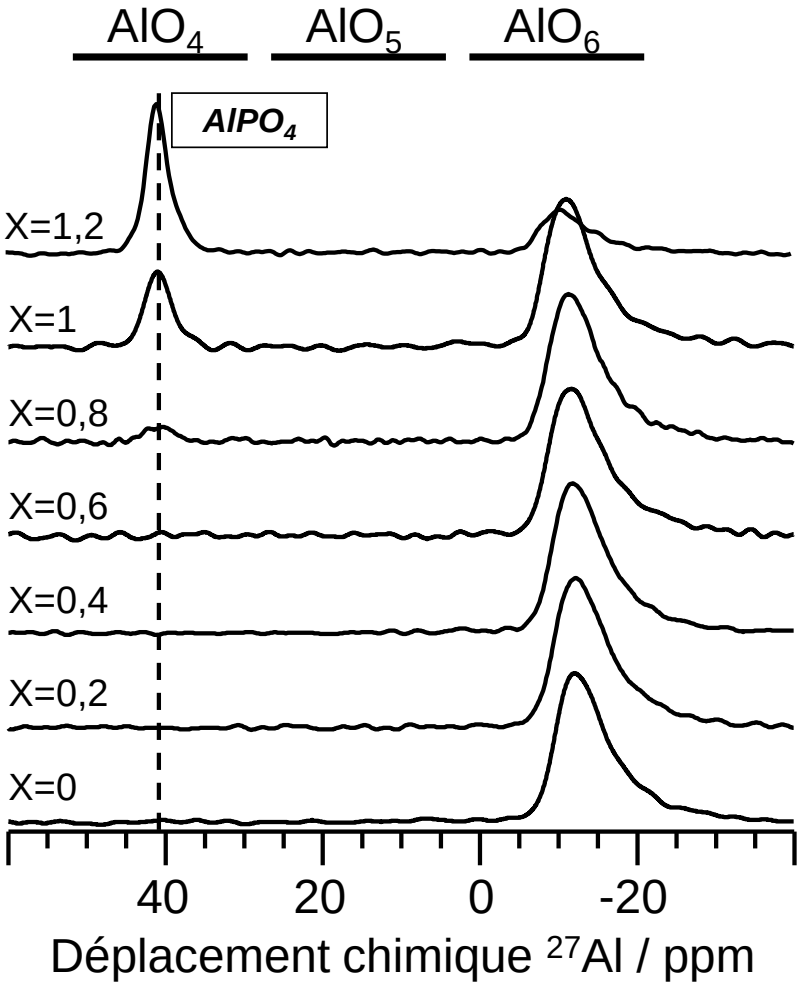



*Figure 55 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{27}Al$ des verres du système $xI$-$[Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3]$ (x = [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué.*

Une résonance, centrée sur 17 ppm et caractéristique d'un environnement octaédrique ($AlO_6$), est observée quel que soit le taux en iode. A partir de 0,8 $g.cm^{-3}$ en iode (x = 0,8), une seconde résonance apparaît, centrée autour de 41,6 ppm caractéristique de la coordinence tétraédrique ($AlO_4$). La proportion des sites $AlO_4$ augmente avec la teneur en AgI, de 9 % pour le verre avec 0,8 $g.cm^{-3}$ d'iode à 65 % pour 1,2 $g.cm^{-3}$ en iode.

Contrairement aux compositions de type métaphosphate d'argent analysées précédemment (cf. Chapitre III § III.2.2.1.), aucune résonance de forme lorentzienne n'est observée à -21,4 ppm ce qui indique l'absence de la phase $Al(PO_3)_3$ [A].

La résonance des sites $AlO_4$ n'est pas asymétrique, comme c'est le cas pour les sites $AlO_6$, ce qui suggère que ces entités $AlO_4$ ne sont pas intégrées dans la structure du verre. De plus, ces résonances $AlO_4$ ont une largeur relativement faible mais sans être de forme lorentzienne. Ceci suggère qu'ils appartiennent à une phase de faible degré de cristallinité. Compte tenu du déplacement chimique, celle-ci correspondrait à $AlPO_4$. Ce faible degré de cristallinité peut également expliquer pourquoi ces cristallisations n'ont pas été détectées par DRX (Figure 56).

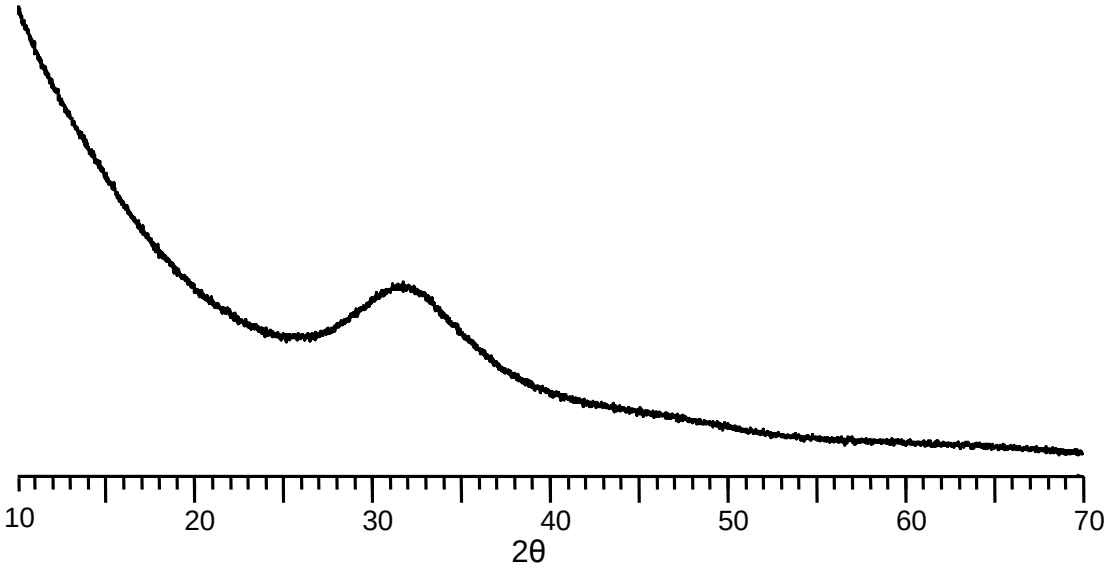



*Figure 56 : Diffractogramme du verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].*

La présence en faible quantité de cristaux d'$AlPO_4$ dans les verres à fort taux en iode (x>0,6) est par contre confirmée par les spectres de RMN MAS du noyau $^{31}P$, montrés sur la figure 57.

On y distingue en effet à partir de x égal à 1 une très faible résonance à -25,9 ppm, caractéristique d'$AlPO_4$ [*CHE 86*]. Son intensité est très faible, elle représente 1,4 % du signal total du noyau $^{31}P$. Cette proportion est toutefois compatible avec la faible quantité d'$Al_2O_3$ (0,5 % mol.) dans les échantillons. Notons que le signal $AlO_4$ représente 65 % de l'intensité du spectre $^{27}Al$ pour x = 1,2.

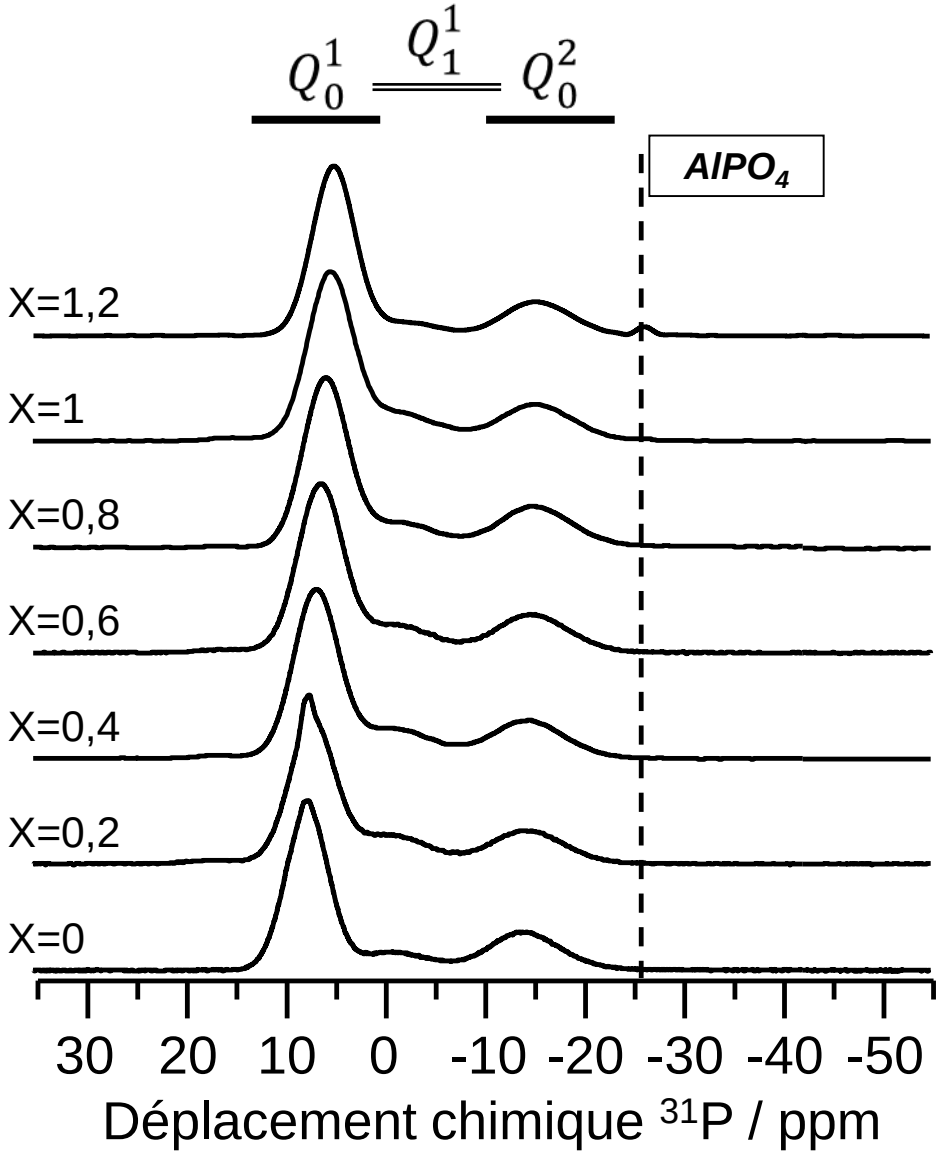



*Figure 57 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}P$ des verres du système xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué.*

Ceci indique que, malgré un plus faible taux global en alumine inséré dans le matériau par rapport au métaphosphate, l'ajout d'AgI diminue également la solubilité de l'aluminium dans le réseau de ces verres de tripolyphosphate, ce qui se traduit par la formation de cristallisations de phosphate d'aluminium $AlPO_4$.

De plus, pour les spectres x = 0 et x = 0,2, il est observé que la résonance correspondant aux entités $Q_0^1$ présente une asymétrie qui peut laisser supposer la présence d'une phase de type $Ag_4P_2O_7$, qui pourrait se former lors de l'élaboration du verre comme cela sera montré par l'étude DSC ultérieurement (cf. Chapitre IV § III.1.2.2).

En résumé, on constate que l'introduction d'AgI induit ici aussi la précipitation de l'aluminium. Alors qu'il s'agit principalement de $Al(PO_3)_3$ et $AgAlP_2O_7$ pour le verre *$AgPO_3$-3$Al_2O_3$*, pour le verre *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$* c'est $AlPO_4$ qui précipite. On note donc que le motif structural du réseau dans les cristaux de phosphate d'aluminium semble suivre celui des verres de phosphates d'argent originels.

En outre, il peut être noté que l'ajout d'iode entraîne également un déplacement des résonances des sites $Q_0^1$ et $Q_0^2$ vers les plus petites valeurs de $\delta_{iso}$, sans variation du rapport d'intensité $Q_0^1$ $(Q_0^2 + Q_1^1)$: il n'y a donc pas de dépolymérisation du réseau. Ce déplacement, qui est au maximum de -2,6 ppm pour les $Q_0^2$ et de -1,2 ppm pour les $Q_0^1$ correspond à une augmentation des distances P-O et donc à une déformation du réseau induit par l'ajout d'AgI.

On observe que, dans cette série de verres *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$* à teneur en iode croissante, il ne semble pas y avoir de variation significative de l'intensité de la résonance des sites aluminophosphates $Q_1^1$ à -3 ppm tant que le taux en iode est inférieur ou égal à 0,6 g.cm$^{-3}$. Ceci est en accord avec les spectres RMN de $^{27}$Al (Figure 55) sur lesquels l'aluminium reste essentiellement en coordinence octaédrique ; la formation de la nouvelle phase $AlPO_4$ ne se manifeste qu'à partir de x = 0,8 et elle s'accompagne d'une diminution du taux de sites $Q_1^1$, ce taux passant de 15,7 % pour le verre avec 0,6 g.cm$^{-3}$ à 7,4 % pour le verre avec 1,2 g.cm$^{-3}$. Cette situation est différente des verres de la série *$AgPO_3$-3$Al_2O_3$* (Figure 51) pour laquelle l'aluminium est majoritairement impliqué dans la phase $Al(PO_3)_3$, mais on note bien entendu que la quantité globale d'aluminium n'est ici que de 0,9 % mol. d'$Al_2O_3$.

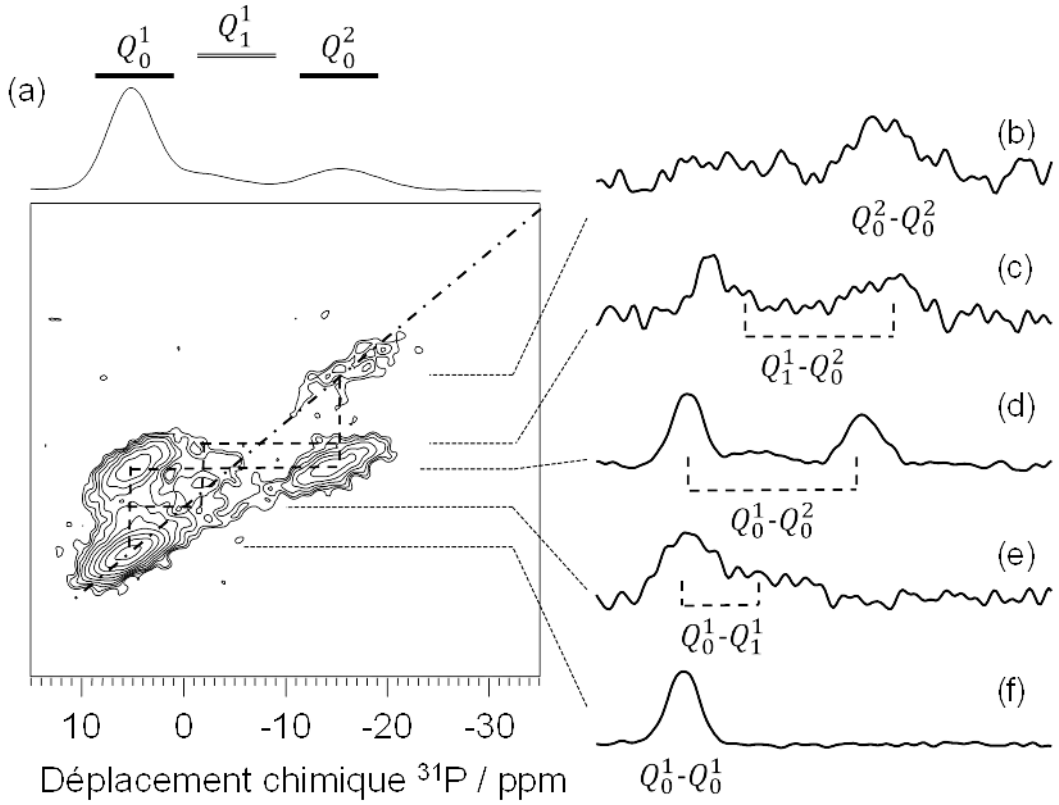



*Figure 58 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}$P pour le verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (b-f) Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Q_m^n$.*

La figure 58 (a) montre le spectre de RMN BABA MAS du noyau $^{31}$P du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. Nous avons extrait les tranches représentatives des corrélations (Figure 58 (b à f)). On observe que les corrélations $^{31}$P-$^{31}$P, sur et en dehors de la diagonale, ne sont pas affectées par l'incorporation d'AgI car les résonances sur les tranches sont quasiment identiques à celles observées sur le spectre du verre sans iode *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$* (Figure 39 / Chapitre III § II.2.). Par rapport au verre de métaphosphate d'argent, malgré l'ajout d'AgI les corrélations

avec les sites $Q_1^1$ sont mieux conservées (Figure 58 (c, e)) illustrant une meilleure réticulation par l'aluminium. Pour un taux de 1 g.cm$^{-3}$ d'iode, comme dans le cas des verres de métaphosphate, 0,4 % mol. d'$Al_2O_3$ est conservé dans la matrice.

La figure 59 reporte les spectres RMN MAS du noyau $^{109}$Ag des verres sans iode et avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode.

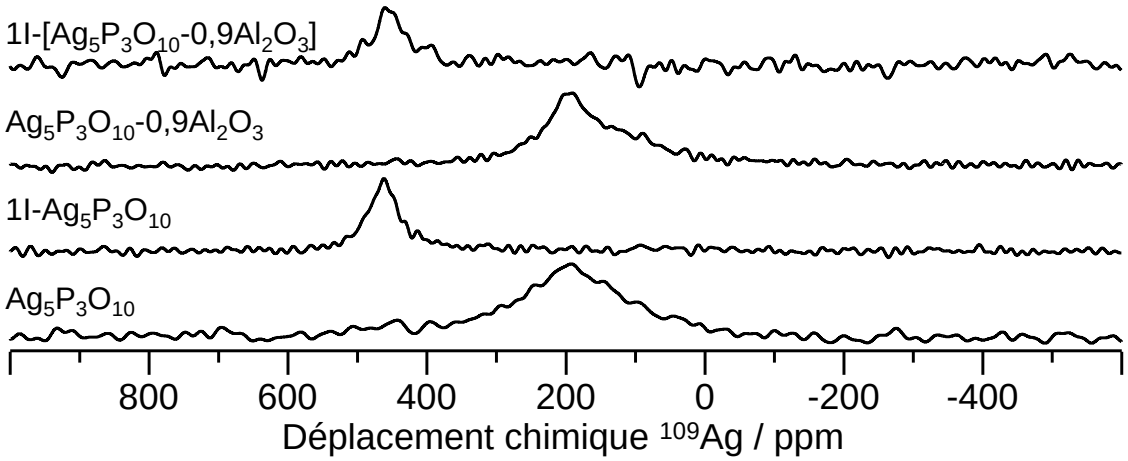



*Figure 59 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}$Ag des verres $Ag_5P_3O_{10}$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$, $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$, 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] ; dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode.*

Comme dans le cas de l'ajout d'iode dans un tripolyphosphate sans alumine, une seule résonance est observée (Figure 59). Dès lors que le verre contient de l'iode, celle-ci est plus fine. Comme pour les compositions sans alumine, l'ajout d'iode n'entraîne donc pas la formation d'agrégats d'AgI et l'argent passe d'un environnement purement oxygéné à un environnement mixte iode/oxygène avec une diminution des distances moyennes Ag-X (X = I, O) [*WUL 05*].

Afin de mieux comprendre les modifications structurales induites par l'insertion de l'iode dans un verre de tripolyphosphate d'argent réticulé par l'alumine, une étude par EXAFS au seuil $L_{III}$ de l'iode a été réalisée. Les résultats relatifs au verre sans alumine *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* seront rappelés à titre de comparaison.

La figure 60 montre l'environnement de l'iode dans des verres avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode, sans alumine (*1I-$Ag_5P_3O_{10}$*) et avec alumine (*1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*) ayant un rapport $Ag_2O/P_2O_5$ de 1,66.

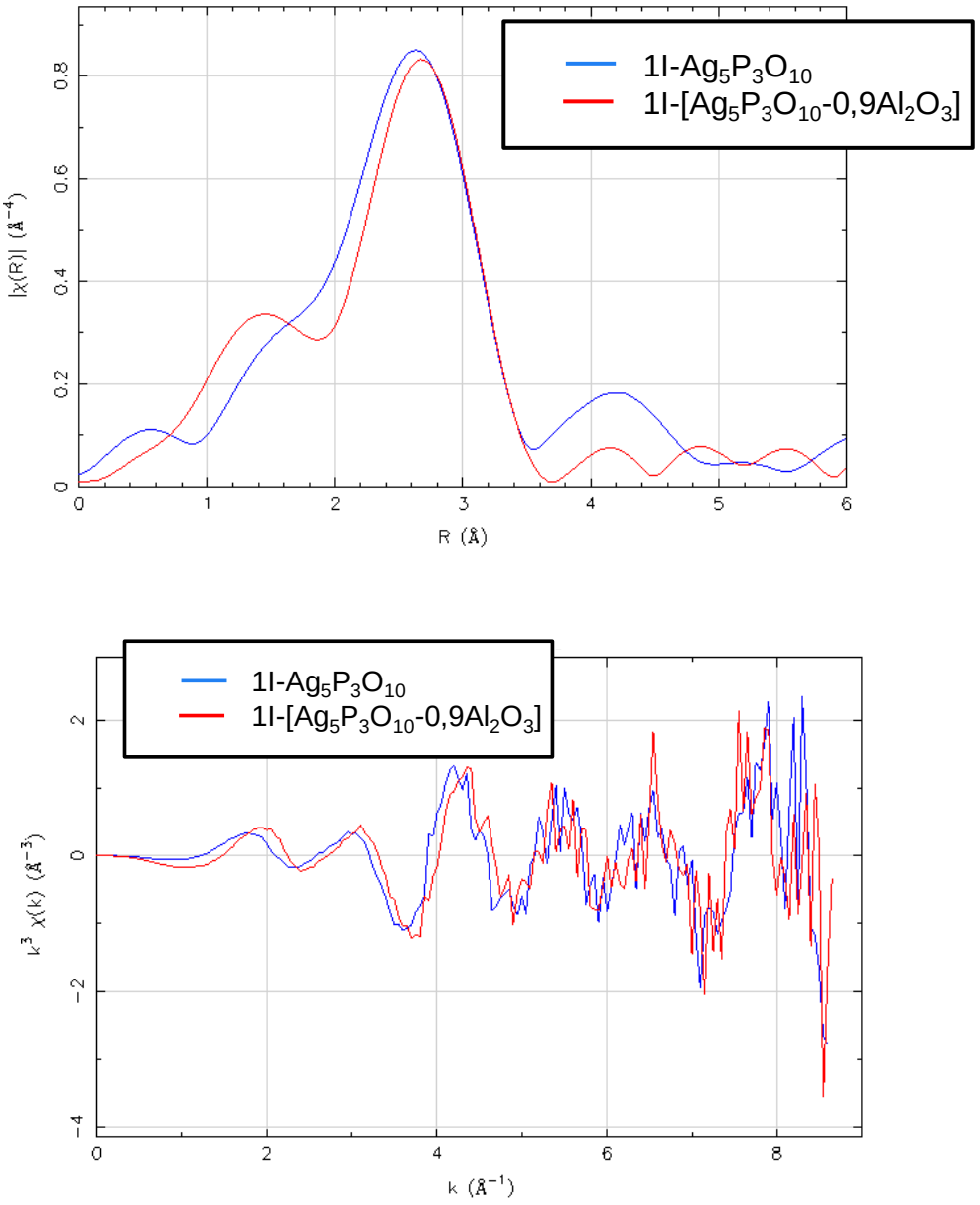



*Figure 60 : Module de la transformée de Fourier (haut) et ajustement dans l'espace des k du signal EXAFS (bas) au seuil $L_{III}$ de l'iode, pour les échantillons 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].*

Les graphiques présentés sur la figure 60 montrent une faible différence d'environnement de l'iode entre les deux compositions. Le tableau 35 résume les données issues de la modélisation du signal EXAFS. On observe que l'environnement de l'iode (distance et coordinence) ne varie pas en fonction de la composition pour les atomes situés à une distances inférieure à 4 Å : quelle que soit la composition environ 3,6 ± 1,1 atomes d'argent sont situés aux alentours de 2,85 Å de l'iode diffuseur. Dans le cas de la composition avec alumine, on ne retrouve pas les 0,9 ± 0,15 atomes d'argent surnuméraires à 4,43 ± 0,03 Å qui étaient détectés pour le verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. Cela pourrait s'expliquer par une mauvaise qualité de l'ajustement (fit) due à la présence d'aluminium, autre atome non présent dans la

composition de la référence cristalline utilisée. En effet, le fit du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* conduit à un meilleur $\chi^2$ réduit (de 0,005) que celui du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (de 0,026). Pour les atomes au-delà de 4,5 Å, seules les distances par rapport à l'atome diffuseur peuvent être discutées. L'indisponibilité de références cristallines pures à base de phosphates d'argent avec de l'oxygène et de l'iode telles qu'$Ag_5IP_2O_7$ ou $Ag_4IPO_4$ ne permet toutefois pas d'affiner les interprétations.

En définitive, il n'a pas pu être déterminé d'effet majeur de l'apport d'alumine dans un tripolyphosphate d'argent avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode (*1I-$Ag_5P_3O_{10}$*) en raison d'une moins bonne qualité des données expérimentales et de l'absence de références adaptées.

*Tableau 35 : Paramètres EXAFS de l'iode extraits par modélisation des spectres des verres 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].*

| | 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ [$\chi^2$ réduit : 0,005 / $\varepsilon_r$ : 1,9.10$^{-2}$] | | | | | 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] [$\chi^2$ réduit : 0,026 / $\varepsilon_r$ : 1,2.10$^{-2}$] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atome (X) | $N_{I-X}$ | $\Delta N_{I-X}$ | $d_{I-X}$ (Å) | $\Delta d_{I-X}$ (Å) | $\sigma^2$ | $N_{I-X}$ | $\Delta N_{I-X}$ | $d_{I-X}$ (Å) | $\Delta d_{I-X}$ (Å) | $\sigma^2$ |
| Ag | 3,5 | 0,6 | 2,85 | 0,04 | 0,02 | 3,6 | 1,1 | 2,84 | 0,06 | 0,02 |
| Ag | 0,9 | 0,2 | 4,43 | 0,03 | 0,01 | | | | | |
| I | | | 4,70 | 0,09 | 0,10 | | | 4,96 | 0,48 | 0,14 |
| Ag ou O | | | 5,45 | 0,18 | 0,08 | | | 5,08 | 0,43 | 0,09 |
| Ag ou O | | | 5,53 | 0,18 | 0,08 | | | 5,16 | 0,43 | 0,09 |

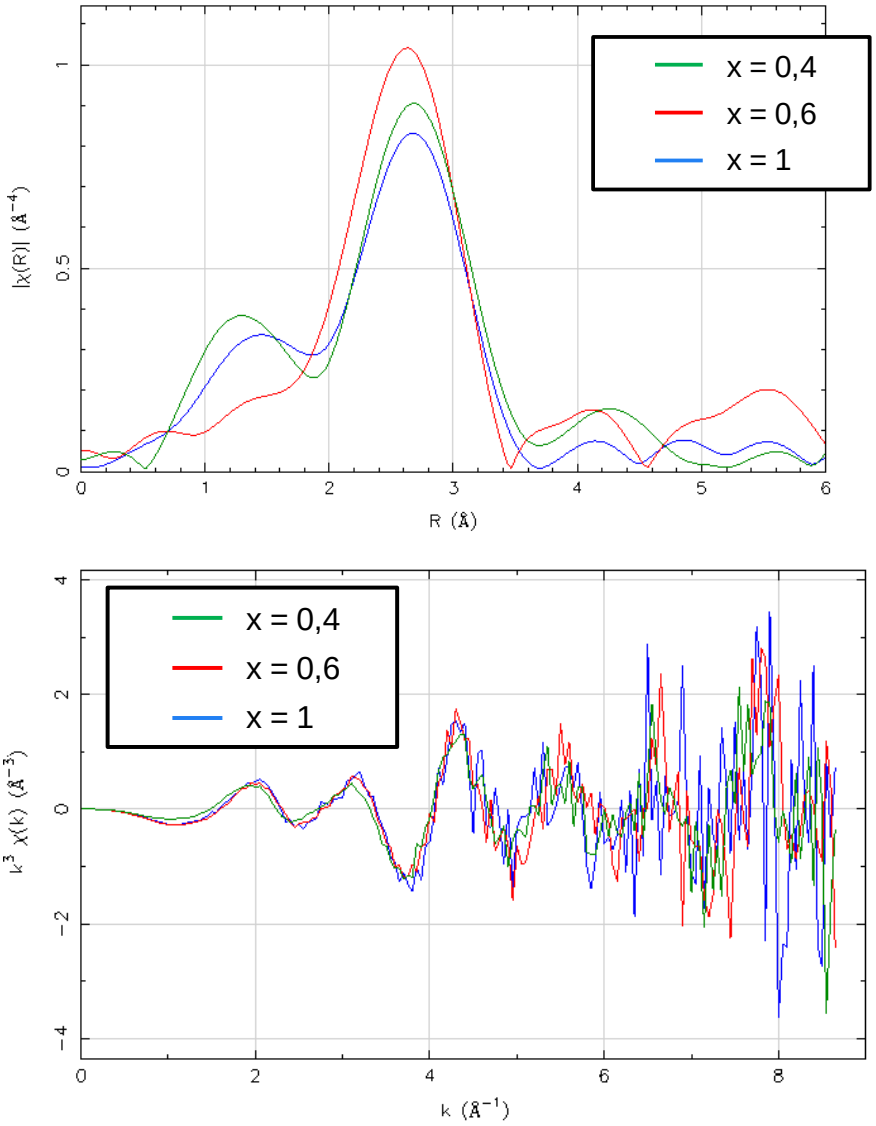



*Figure 61 : Module de la transformée de Fourier (haut) et présentation dans l'espace des k du signal EXAFS (bas) au seuil $L_{III}$ de l'iode, pour les échantillons xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avec x = 0,4, 0,6 et 1 g.cm$^{-3}$ d'iode.*

Une analyse complémentaire par EXAFS au seuil $L_{III}$ de l'iode a été effectuée, pour des verres de type $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$ à différentes teneurs en iode (x = 0,4, 0,6 et 1).

La figure 61 montre le module de la transformée de Fourier ainsi que les spectres EXAFS dans l'espace des k. Elle met en évidence que l'environnement immédiat autour de l'iode varie en fonction de la teneur en cet élément dans le verre.

Le tableau 36 reporte les paramètres extraits des spectres EXAFS qui décrive l'environnement autour de l'iode diffuseur : la distance avec les atomes environnant ($d_{I-X}$) et le nombre d'atomes ($N_{I-X}$). Les notations $\Delta d_{I-X}$ et $\Delta N_{I-X}$ sont les incertitudes de mesure. En raison des fortes incertitudes relevées, une description par sphère de coordination est donnée. A partir de 4,76 Å, il n'est pas possible de décrire avec précision l'environnement de l'iode en raison de l'absence de références cristallines pertinentes.

Une modification du nombre de voisin de l'iode plus importante semble apparaître lors du passage de 0,4 g.cm$^{-3}$ d'iode à 0,6 g.cm$^{-3}$ d'iode que lors du passage de 0,6 à 1 g.cm$^{-3}$. Le nombre d'atomes d'argent situé dans la première sphère de coordination tend à diminuer lorsque la teneur en iode dans le verre augmente. Cette variation est néanmoins à relativiser compte tenu des incertitudes importantes pour le verre à 0,4 g.cm$^{-3}$ d'iode.

*Tableau 36 : Paramètres EXAFS de l'iode extraits par modélisation des spectres des verres xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0,4 ; 0,6 ; 1]).*

| | 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] [$\chi^2$ réduit : 0,026 / $\varepsilon_r$ : 1,1.10$^{-2}$] | | | 0,6I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] [$\chi^2$ réduit : 0,104 / $\varepsilon_r$ : 0,9.10$^{-2}$] | | | 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] [$\chi^2$ réduit : 0,072 / $\varepsilon_r$ : 1,2.10$^{-2}$] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atome (X) | $N_{I-X}$ [$\Delta N_{I-X}$] | $d_{I-X}$ (Å) [$\Delta d_{I-X}$ (Å)] | $\sigma^2$ | $N_{I-X}$ [$\Delta N_{I-X}$] | $d_{I-X}$ (Å) [$\Delta d_{I-X}$ (Å)] | $\sigma^2$ | $N_{I-X}$ [$\Delta N_{I-X}$] | $d_{I-X}$ (Å) [$\Delta d_{I-X}$ (Å)] | $\sigma^2$ |
| Ag | 5,5 [2,4] | 2,86 [0,10] | 0,03 | 2,8 [1,1] | 2,79 [0,08] | 0,01 | 3,6 [1,1] | 2,84 [0,06] | 0,02 |
| I | | 4,91 [0,16] | 0,10 | | 4,76 [0,36] | 0,11 | | 4,96 [0,48] | 0,14 |
| Ag ou O | | 5,64 [0,24] | 0,08 | | 5,73 [0,32] | 0,03 | | 5,08 [0,43] | 0,09 |
| Ag ou O | | 5,73 [0,24] | 0,08 | | 5,82 [0,32] | 0,03 | | 5,16 [0,43] | 0,09 |

Contrairement à la gamme 0,4-0,6 g.cm$^{-3}$, les variations entre 0,6 et 1 g.cm$^{-3}$ semblent plus faibles. Ceci indique qu'il pourrait exister une stabilisation du réseau entre 0,6-1 g.cm$^{-3}$, correspondant à une déformation maximale pour incorporer l'iode de manière homogène. Au-delà de ces taux, l'iodure d'argent pourrait moins bien s'insérer dans le réseau et ainsi entraîner, soit la formation de cristallisations à base de phosphates d'aluminium (cf. Figure 55), soit la création d'agrégats d'AgI à très forte teneur en iode (au-delà de 1,2 g.cm$^{-3}$) ; les deux mécanismes étant susceptibles d'abaisser le niveau de contraintes. Pour le verre *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*, il existerait un taux maximum d'incorporation en iode avant obtention d'un matériau multiphasé compris entre 0,6 et 1 g.cm$^{-3}$.

Cette gamme de valeurs est cohérente avec les résultats déjà décrits. D'une part, en RMN MAS du noyau $^{27}$Al, une résonance caractéristique d'$AlPO_4$ apparaît au-delà de 0,6 g.cm$^{-3}$, et d'autre part, en RMN MAS du noyau $^{31}$P, on observe que le déplacement des résonances est inhibé pour les verres contenant entre 0,6 et 1 g.cm$^{-3}$ d'iode. Ce dernier point sera analysé plus en détail ultérieurement. Par conséquent, on conclut qu'il existe un maximum de « contraintes » sur la structure d'un verre homogène pour une teneur en iode comprise entre 0,6 et 1 g.cm$^{-3}$ d'iode. Dans la bibliographie, Sidebottom [*SID 00*] reporte que pour les verres à l'iode, mais à base d'$AgPO_3$, il y a un changement de structure pour des taux en AgI entre 20 % mol. et 30 % mol. ce qui correspond respectivement à environ 0,6 et 1 g.cm$^{-3}$ en iode. Cet auteur postule que le verre $(AgI)_{0,2}(AgPO_3)_{0,8}$ a une structure plane en deux dimensions et le verre $(AgI)_{0,3}(AgPO_3)_{0,7}$ a une structure en trois dimensions.

En définitive, l'ajout d'AgI dans un tripolyphosphate d'argent contenant 0,9 % molaire en alumine (*$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*), au-delà d'une teneur en iode de 0,6 g.cm$^{-3}$, entraîne

une diminution du taux d'aluminium effectif dans le réseau vitreux en raison de la formation de cristallisations de phosphates d'aluminium. D'un point de vue structural, pour les teneurs en iode étudiées ici, l'incorporation d'iode se fait de façon homogène, sans agrégats d'AgI. Cette insertion ne crée pas de dépolymérisation du réseau, celui-ci se distend par augmentation des distances moyennes P-O. Parallèlement, l'insertion d'iode a pour effet de diminuer la distance moyenne Ag-X [X = I, O]. A fort taux en iode, supérieur à 0,6 $g.cm^{-3}$, l'environnement de l'aluminium est également modifié et passe d'un environnement octaédrique à un mélange tétraédrique/octaédrique, correspondant à l'apparition de cristallisations de type $AlPO_4$.

Comme pour les verres de métaphosphate, l'ajout d'iode dans un verre de tripolyphosphate a donc pour effet de dégrader les propriétés de réticulation acquises par l'ajout de l'alumine.

### *2.2.3 Influence de l'insertion de l'iode sur le verre de composition $Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$*

Bien que la composition *$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$* ne soit pas un verre, l'apport d'iode permet toutefois d'obtenir une vitrification. Nous reportons ici la description de l'évolution structurale des pyrophosphates d'argent contenant 1 % mol. d'$Al_2O_3$ lors de l'insertion d'AgI.

Les spectres RMN MAS de l'aluminium ($^{27}Al$) des verres du système *$xI$-[$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$]* (x = [0-1,2]) sont reportés sur la figure 62.

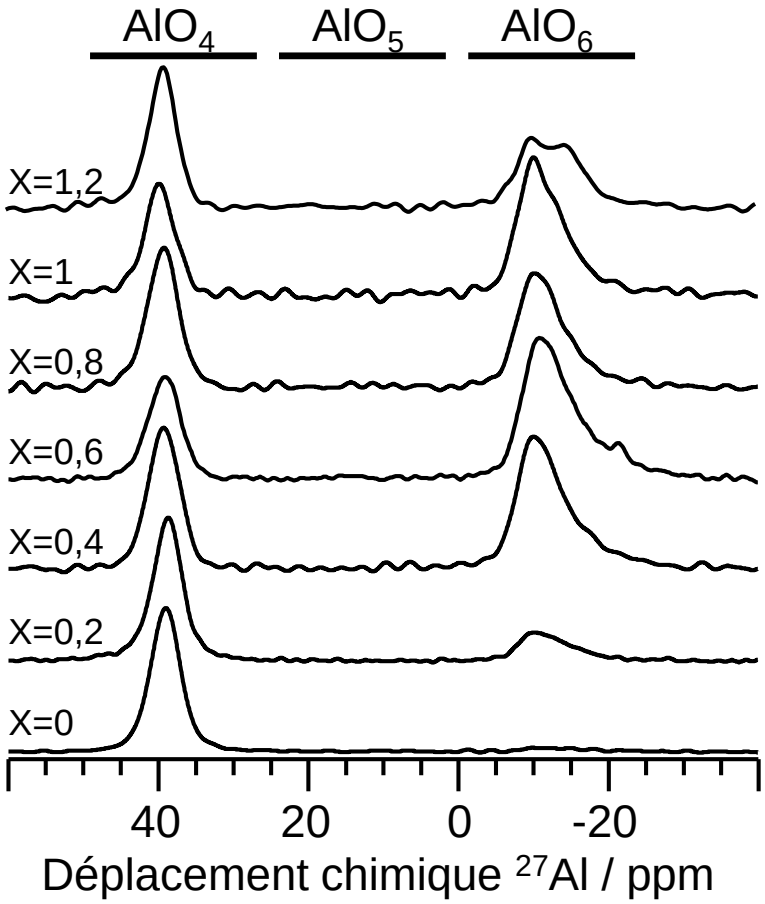



*Figure 62 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{27}Al$ des verres du système $xI$-[$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$] (x = [0-1,2]).*

Rappelons que la composition exempte d'AgI (x = 0) présente une résonance principale vers 40 ppm caractéristique d'un environnement tétraédrique ($AlO_4$) et une faible résonance à -13 ppm caractéristique d'une coordinence octaédrique ($AlO_6$). L'$AlO_4$ correspond dans le matériau sans iode à l'aluminium n'ayant pas réagi avec l'$Ag_4P_2O_7$ lors du traitement thermique alors que l'$AlO_6$ correspond à l'aluminium présent dans la phase $AgAlP_2O_7$. Celle-ci concentre 7,74 % de l'aluminium et sa formation peut se traduire par une réaction entre $Ag_4P_2O_7$ et $Al_2O_3$ selon l'équation suivante :

$$Al_2O_3 + 5Ag_4P_2O_7 \rightarrow 2AgAlP_2O_7 + 6Ag_3PO_4 \quad (6)$$

La proportion d'$AlO_6$ s'accroît avec la teneur en iode, ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la réactivité de l'alumine probablement accélérée par la présence d'une phase fondue. On observe que l'intensité de la résonance située vers 40 ppm devient progressivement minoritaire au profit de la résonance située autour de -10 ppm jusqu'à 1 g.cm$^{-3}$. Pour x égal à 1,2 g.cm$^{-3}$, le signal des sites $AlO_6$ devient très asymétrique et son intensité diminue. Néanmoins, on peut noter pour le verre à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode une certaine asymétrie de la résonance vers 40 ppm montrant la présence d'$AlPO_4$ cristallisé (comme il a été vu par microscopie électronique (cf. Chapitre II § IV.2.3.)).

La figure 63 montre les spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ des compositions du système *xI-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$]* (x= [0-1,2]).

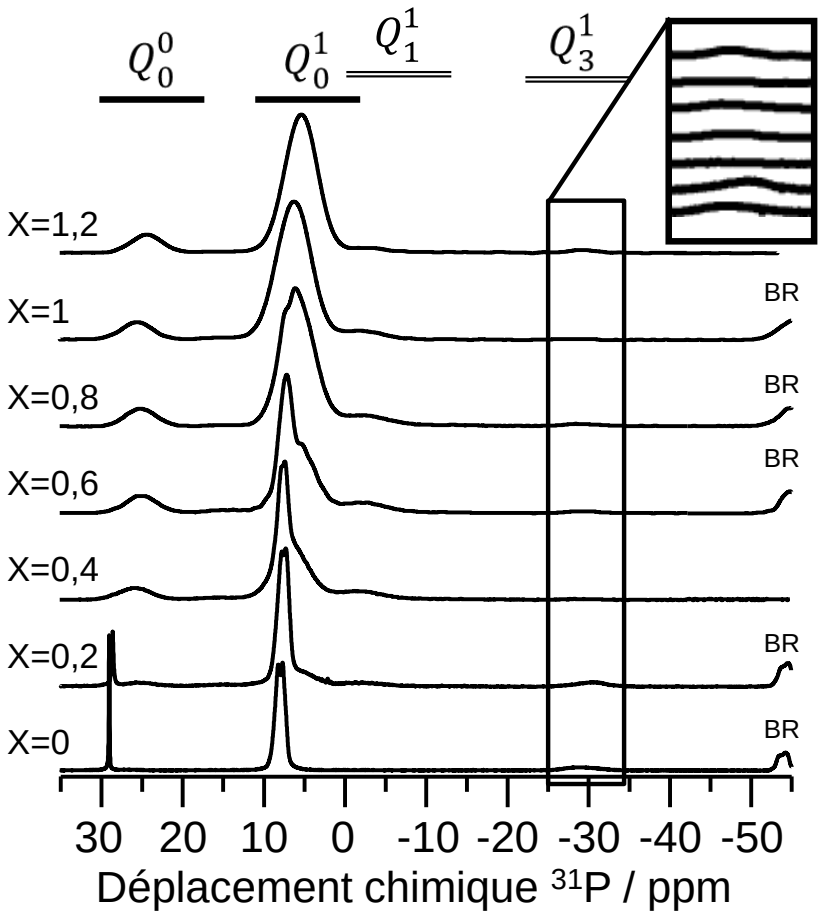


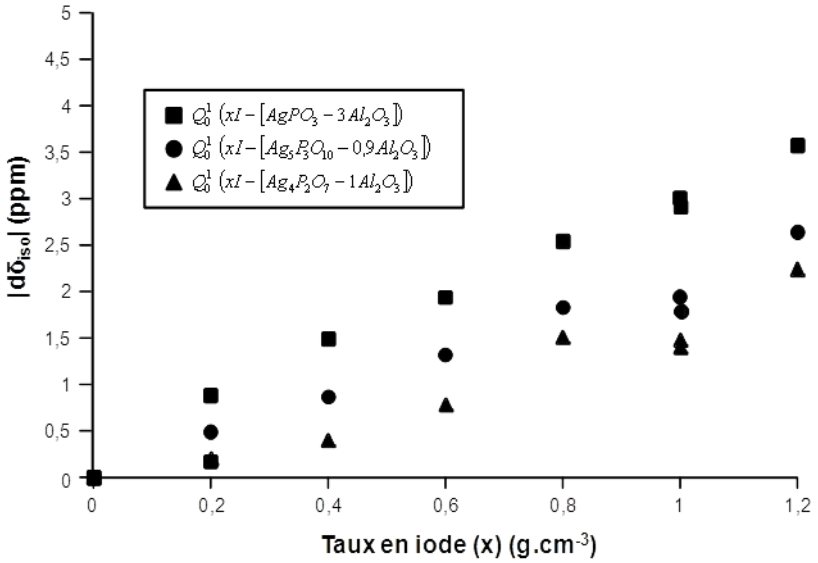

*Figure 63 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}P$ des verres du système xI-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] (x = 0-1,2) ; BR : Bande de Rotation.*

Pour le matériau sans AgI, on observait une résonance à 29 ppm attribuée à des entités $Q_0^0$, soit des domaines d'$Ag_3PO_4$ et d'une résonance de faible intensité à -29 ppm, caractéristique de la phase $AgAlP_2O_7$.

Lors de l'ajout d'iode dans le mélange *$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$*, on note tout d'abord la subsistance de la résonance située vers -29 ppm et la contribution à 29 ppm. Cette dernière se décompose en une contribution lorentzienne et une contribution gaussienne dès x = 0,2 pour ne retenir qu'une contribution gaussienne pour x ≥ 0,4. En réalité, quelle que soit la résonance à caractéristique cristalline considérée, entités $Q_0^0$ ou unités dimériques $Q_0^1$, celles-ci deviennent de forme gaussienne ce qui s'explique par une vitrification du matériau. Par ailleurs, à partir de x = 0,4, une nouvelle résonance vers 3 ppm apparaît. Cette dernière caractérise la réticulation du réseau vitreux naissant car elle correspond à des entités $Q_1^1$ qui représentent 11,5 % du phosphore inséré pour x = 0,4. La formation de ce type d'entité est à mettre en relation avec l'augmentation de l'intensité du pic $AlO_6$ aux dépends du pic d'$AlO_4$ (Figure 62).

Comme pour les compositions de verre de type *$AgPO_3$-3$Al_2O_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*, détaillées précédemment, l'ajout d'iode dans la structure a également pour effet de déplacer les résonances principales situées à 30 ppm et entre 10 et 5 ppm, qui sont respectivement attribuées aux sites $Q_0^0$ et $Q_0^1$. L'incorporation d'iodure d'argent dans la composition *$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$* a donc également pour effet d'augmenter les distances moyennes P-O.

En définitive, l'ajout d'iode dans la composition de pyrophosphate d'argent avec 1 % molaire en $Al_2O_3$ (*$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$*) a pour effet de permettre une vitrification qui se manifeste à partir de x = 0,2. D'un point de vue structural, comme pour les précédents composés, l'apport d'iode augmente les distances P-O au sein du verre naissant. Nous avons donc mesuré les déplacements des résonances afin de les comparer pour chaque entité $Q_0^n$ (n = 0 ; 1 ; 2) en fonction du taux en iode (x) et du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ (Figure 64).



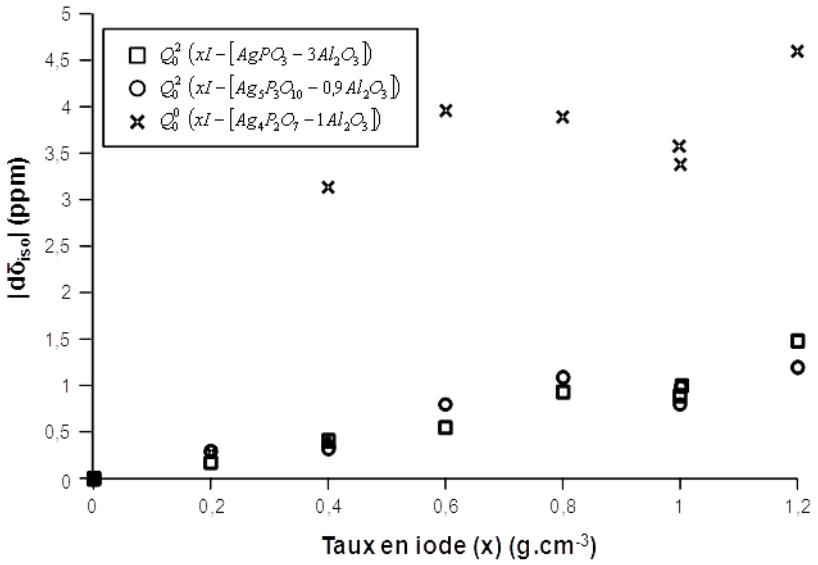



*Figure 64 : Variation du déplacement chimique du phosphore 31 ( $d\delta_{ISO}$ ) en fonction du taux en iode dans des compositions du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$. Pour x = 1, deux verres ont été préparés et analysés en RMN $^{31}P$, ce qui permet de confirmer la tendance vis-à-vis des déplacements des $\delta_{iso}$ des résonances en RMN du noyau $^{31}P$.*

On observe sur la figure 64 que les déplacements des résonances sont linéaires et croissants jusqu'à une teneur situées entre 0,6 et 0,8 g.cm$^{-3}$ d'iode puis se stabilisent avant de croître à nouveau entre 1 et 1,2 g.cm$^{-3}$. Une exception est observée pour les sites $Q_0^1$ dans le métaphosphate ($AgPO_3$-$3Al_2O_3$). Cette non linéarité de l'expansion du réseau traduite par le déplacement des résonances en RMN du phosphore ($^{31}P$) à partir de 0,6 g.cm$^{-3}$ semble en adéquation avec les résultats obtenus en EXAFS (cf. Chapitre III § III.2.2). Ce plateau de déplacement des résonances pourrait être expliqué grâce aux travaux de Sidebottom [*SID 00*] qui montrent qu'entre ces deux taux (0,6 et 1 g.cm$^{-3}$ d'iode) la structure passe, pour un verre de métaphosphate, d'une structure deux dimensions à une structure trois dimensions.

On observe également un écart important de 2,8 ppm entre le déplacement chimique des $Q_0^0$ de la composition avec 0,2 g.cm$^{-3}$ d'iode et les $Q_0^0$ de celle avec 0,4 g.cm$^{-3}$ d'iode dans le pyrophosphate (*$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$*). Ce net déplacement est dû au début de vitrification du matériau à partir de 0,2-0,4 g.cm$^{-3}$ d'iode.

Quelle que soit la composition, le déplacement des résonances met en évidence l'expansion du réseau phosphate due à l'insertion de l'iode. Les distances moyennes P-O augmentent car l'ion iodure possède un rayon ionique élevé de l'ordre de 2,16 Å qui distend le réseau vitreux lors de son insertion.

A contre-courant des tendances précédemment décrites, le déplacement des résonances des sites $Q_0^1$ dans le métaphosphate (*$AgPO_3$*) ne présente pas de plateau à 0,6 – 0,8 g.cm$^{-3}$ d'iode et est linéaire et croissant sur toute la gamme entre 0 et 1,2 g.cm$^{-3}$. On peut proposer que la longueur moyenne de la chaîne des tétraèdres $PO_4^{3-}$ pour *$AgPO_3$* étant plus importante que pour *$Ag_5P_3O_{10}$* ceci rend l'effet de l'insertion de l'iode moins sensible sur ces sites de bout de chaînes.

## 3. Conclusion

L'iode, sous sa forme iodure (degré d'oxydation –I), est un des anions ayant le plus grand rayon ionique de la classification périodique (2,16 Å). Cette caractéristique nécessite donc un réseau vitreux suffisamment flexible pour accommoder la contrainte qu'il fait peser sur ce dernier.

Son incorporation dans les verres dont le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ est inférieur à 2 (*i.e.* $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$), avec un taux en alumine inférieur à 3 % molaire, augmente la distance moyenne P-O, sans dépolymériser le réseau, diminue la distance argent-(O, I) mais entraîne également, à fort taux en iode, la formation de cristallisations à base de phosphates d'aluminium. L'augmentation des distances P-O est croissante jusqu'à un taux de 0,6 $g.cm^{-3}$ en iode et ceci quel que soit le rapport $Ag_2O/P_2O_5$. La modification des distances P-O et argent-(O, I), permet d'insérer l'iode dans le réseau. A taux équivalent en iode, les distances sont plus importantes pour les faibles rapports $Ag_2O/P_2O_5$, c'est-à-dire pour les verres à base d'$AgPO_3$.

Dans les verres réticulés par l'aluminium, la présence de liaisons Al-O plus covalentes, donc « moins extensibles » que les liaisons P-O implique que lors de l'incorporation d'iode, ces dernières rompent plus facilement et de ce fait entraînent la création de trois types de cristallisations : $AlPO_4$, $Al(PO_3)_3$ et $AgAlP_2O_7$. Cette formation de cristaux s'accompagne d'une diminution de la coordinence de l'aluminium qui passe d'un environnement majoritairement octaédrique à un environnement tétraédrique, notamment à partir de 0,6 $g.cm^{-3}$ d'iode, surtout caractéristique des dites cristallisations. La présence de cristaux au sein du réseau vitreux diminue par conséquent le taux en aluminium effectif dans la matrice vitreuse résiduelle.

Dans le cas des compositions basées sur un réseau de pyrophosphate d'argent avec 1 % mol. d'alumine ($Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$), l'ajout d'iode permet de vitrifier le matériau. Comme pour les verres $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$, l'incorporation d'iode dans le matériau $Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$ augmente la distance moyenne P-O dans le verre naissant. Par ailleurs, on note une modification de la coordinence de l'aluminium de tétraédrique à octaédrique dès 0,2 $g.cm^{-3}$ qui témoigne de la formation d'une phase vitreuse dans le matériau. Ce phénomène de vitrification s'amplifie nettement à partir de 0,4 $g.cm^{-3}$ ce qui se matérialise par une forte augmentation des distances P-O.

# IV. Conclusion

L'étude structurale des compositions appartenant au quaternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ a mis en évidence qu'en l'absence d'iode, le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ pilote la solubilité de l'alumine. Celle-ci est plus élevée dans un verre à faible rapport $Ag_2O/P_2O_5$, c'est-à-dire pour une composition $AgPO_3$ qui a une structure composée de longues chaînes de tétraèdres $PO_4^{3-}$.

L'ajout d'alumine dans les verres de phosphates d'argent a pour effet de renforcer la rigidité du réseau par la formation de liaisons P-O-Al. Cet ajout d'alumine entraîne la réduction du nombre de tétraèdres de phosphore par « chaîne » et donc une dépolymérisation du réseau. Néanmoins, nos travaux ont montré qu'au-delà d'un certain taux, propre à chaque rapport $Ag_2O/P_2O_5$, l'alumine ne s'insère plus dans le réseau phosphore et génère l'apparition de cristallisations à base de phosphates

d’aluminium. Du point de vue de la coordinence, il a été montré que l’aluminium s’insère préférentiellement dans le réseau vitreux en coordinence octaédrique. Le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ a aussi un effet sur les distances P-O et Ag-O : plus le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ est faible, c'est-à-dire pour des compositions sur la base d’$AgPO_3$, plus les distances P-O et Ag-O sont élevées.

L’ajout d’iodure d’argent dans des compositions vitreuses du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ a pour effet :

- Une incorporation directe de l’iode au sein de la matrice sans formation d’agrégats d’iodure d’argent dans la gamme de concentration considérée dans cette étude ;
- Une augmentation des distances P-O et une diminution des distances Ag-I et Ag-O dues à l’insertion d’$I^-$ qui est un anion volumineux (rayon anionique 2,16 Å) ;
- Une limitation des variations des distances moyennes pour un taux en iode entre 0,6 et 0,8 $g.cm^{-3}$ ;
- Une diminution de la solubilité de l’aluminium dans le réseau due à la formation d’aluminophosphates cristallisés ;
- Une modification de la coordinence de l’aluminium due à l’apparition des cristallisations ;

Dans le cas du pyrophosphate d’argent, notons enfin que l’ajout d’iodure d’argent induit une vitrification partielle.

Il s’avère que dans le but d’obtenir un verre homogène et durable, c'est-à-dire résistant notamment à l’altération aqueuse, la coordinence octaédrique de l’aluminium assure, d’après la littérature, une réticulation optimale du réseau phosphate. La conjugaison de cette caractéristique avec la volonté de maximiser la teneur en iode sans engendrer de cristallisations ni de trop contraindre le réseau phosphate (par une augmentation trop importante des distances P-O) semble difficile à atteindre. C’est pourquoi un compromis doit être trouvé. Une étude des propriétés de ces verres, en particulier de leur tenue à l’altération, a été menée afin de les relier à nos conclusions sur la structure.

# REFERENCES


***[ADA 99]*** ***Adams S., Preusser A.***, *"Silver ion conduction pathways in $Ag_5IP_2O_7$", Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.,* ***55*** *(1999), pp. 1741-1743*

***[BRO 90]*** ***Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L.***, *"Local structure of $xAl_2O_3$-(1-x)$NaPO_3$ glasses: An NMR and XPS Study", J. Am. Ceram. Soc.,* ***73****[8] (1990), pp. 2293-2300*

***[BRO 93]*** ***Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L.***, *"Nature of alumina in phosphate glass: II. Structure of aluminophosphate glass", J. Am. Ceram. Soc.,* ***76****[4] (1993), pp. 913-928*

***[BRO 00]*** ***Brow R.K.*** *"Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses", J. Non-Cryst. Solids,* ***263/264*** *(2000), pp. 1-28*

***[CHE 86]*** ***Cheetham A.K., Clayden N.J., Dobson C.M., Jakeman R.J.B.***, *"Correlation between P-31 NMR chemical-shifts and structural parameters in crystalline inorganic phosphates", J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* ***3*** *(1986), pp. 195-197*

***[COR 60]*** ***Corbridge D.E.C.***, *"The Crystal Structure of Sodium Triphosphate, NasP30,0, Phase I", Acta Cryst.,* ***13*** *(1960), pp. 263-269*

***[FEI 96]*** ***Feike M., Demco D.E., Graf R., Gottwald J., Hafner S., Spiess H.W.***, *"Broadband Multiple-Quantum NMR Spectroscopy", J. Magn. Reson.Ser. A.,* ***122*** *(1996), pp. 214-221*

***[FUJ 99]*** ***Fujihara H., Murase T., Nisli T., Noshita K., Yoshida T., Matsuda M.***, *"Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ Glass System", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* ***556*** *(1999), pp. 375-382*

***[HAN 03]*** ***Hanaya M., Hatate A., Oguni M.***, *"Activation properties of $Ag^+$-ion conduction in bulk amorphous AgI: estimation from extrapolation of the AgI composition dependence in $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ glasses", J. Phys.: Condens. Matter,* ***15*** *(2003), pp. 3867-3873*

***[HAR 62]*** ***Hartmann S.R., Hahn E. L.***, *"Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame", Phys. Rev.,* ***128*** *(1962), pp. 2042-2053*

***[HAY 89]*** ***Hayashi S., Hayamizu K.***, *"High-resolution solid-state P-31 NMR-Study of network structure in $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$ glass", J. Solid State Chem.,* ***80*** *[2] (1989), pp. 195-200*

***[KAW 02]*** ***Kawamura J., Kuwata N., Nakamura Y., Erata T., Hattori T.***, *"Evidence of multisite exchange in $AgI$–$AgPO_3$ glasses : $^{109}Ag$ NMR hole-burning spectra", Solid state Ionics,* ***154-155*** *(2002), pp. 183-188*

***[LAN 00]*** ***Lang D.P., Alam T.M., Bencoe D.N.***, *"Solid State $^{31}P$/$^{27}Al$ and $^{31}P$/$^{23}Na$ MAS NMR Dipolar Dephasing Investigations of Connectivity in Sodium Aluminophosphate Glasses", OSTI, SAND2000-1094 (2000)*

***[LEU 72]*** ***Leung K.Y., Calvo C.***, *"The Structure of $Na_4P_2O_7$ at 22°C", Can. J. Chem.,* ***50*** *[16] (1972), pp. 2519-2526*

***[LOO 85]*** ***Looser H., Brinkmann D.***, *"Ag-109 chemical shifts in some solid compounds", J. Magn. Res.,* ***64****[1] (1985), pp. 76-80*

*[MAC 02]* ***MacKenzie K.J.D, Smith M.E.****, "Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials", Pergamon Materials Series, (2002), pp. 273; 434-435*

*[MIN 79]* ***Minami T., Tanaka M.****, "Formation region and high ionic conductivity of glasses in the Systems AgX-$Ag_20$-$P_20_5$ (X = I, Br, Cl)", Rev. Chim. Minér., **16** (1979), pp. 283-292*

*[MON 01]* ***Montagne L., Donze S., Palavit G., Boivin J.C., Fayon F., Massiot D., Grimblot J., Gengembre L.****, "$^{207}$Pb and $^{113}$Cd NMR and XPS characterization of PbO-$PbCl_2$-$CdCl_2$ glasses", J. Non-Cryst. Solids, **293-295** (2001), pp. 74-80*

*[MUS 99]* ***Mustarelli P., Tomasi C., Magistris A., Scotti S.****, "Water content and thermal properties of glassy silver metaphosphate: role of the preparation", J. Non-Cryst. Solids, **163** (1999), pp. 97-103*

*[NG 72]* ***Ng H.N., Calvo C.****, "The Crystal Structure of $KAlP_2O_7$", Can. J. Chem., **51** (1972), pp. 2613-2619*

*[OLE 08]* ***Oleneva O.S., Kirsanova M.A., Shestimerova T.A., Abramchuk N.S., Davliatshin D.I., Bikov M.A., Dikarev E.V., Shevelkov A.V.****, "Trapping phosphate anions inside the $[Ag_4I]^{3+}$ framework: Structure, bonding, and properties of $Ag_4I(PO_4)$", J. Solid State Chem., **181** (2008), pp. 37-44*

*[OLS 95]* ***Olsen K.K., Zwanziger J.W.****, "Multi-nuclear and multi-dimensional nuclear magnetic resonance investigation of silver iodide-silver phosphate fast ion conducting glasses", Solid State Nucl. Magn. Reson., **5** (1997), pp. 123-132*

*[OLS 97]* ***Olsen K.K., Zwanziger J.W., Hartmann P., Jäger C.****, "Short and intermediate range order in glass: nuclear magnetic resonance probes of site connectivities and distances", J. Non Cryst. Solids, **222** (1997), pp. 199-205*

*[ROU 92]* ***Rousselot C., Tachez M., Malugani J. P., Mercier R., Chieux P.****, "Structure primaire des verres superconducteurs ioniques $AgPO_3$-AgX par diffraction des neutrons", J. Phys. IV, **2** (1992), pp. 211-214*

*[SAL 98]* ***Sales B.C., Otaigbe J.U., Beall G.H., Boatner L.A., Ramey J.O.****, "Structure of zinc polyphosphate glasses", J. Non-Cryst. Solids, **226** (1998), pp. 287-293*

*[SHI 08]* ***Shimamoto Y.S., Takahashi Y.****, "Superiority of K-edge XANES over $L_{III}$-edge XANES in the Speciation of Iodine in Natural Soils", Anal. Sci., **24** (2008), pp. 405-409*

*[SID 00]* ***Sidebottom D.L.****, "Influence of cation constriction on the ac conductivity dispersion in metaphosphate glasses", Phys. Rev. B, **61** [21] (2000), pp. 14508-14516*

*[SWE 96]* ***Swenson J., Borjesson L.****, "Correlation between Free Volume and Ionic Conductivity in Fast Ion Conducting Glasses", Phys. Rev. Lett., **77** (1996), pp. 3569-3572*

*[TOM 02]* ***Tomasi C., Mustarelli P., Magistris A., Ricci O.****, **"***Devitrification and Phase Equilibria in the xAgI (1 - x)$AgPO_3$ System", J. Phys. Chem B, **106** (2002), pp. 2962-2966*

*[TRI 07]* ***Tricot G., Montagne L., Delevoye L., Palavit G.***, *"Recent advances in solid state NMR of polymeric phosphate materials", Inorganic Polymers, ed. Roger DeJaeger and Mario Gleria, Nova Science Publishers, Inc. N. Y.,* ***13*** *(2007), pp. 663-710*

*[TRI 08]* ***Tricot G., Coillot D., Creton E., Montagne L.***, *"New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study", Journal of the European Ceramic Society,* ***28*** *(2008), pp. 1135–1141*

*[TUR 86]* ***Turner G.L., Smith K.A., Kirkpatrick R.J., Oldfield E.***, *"Structure and cation effects on phosphorus-31 NMR chemical shifts and chemicalshift anisotropies of orthophosphates", J. Magn. Res.,* ***70*** *[3] (1986), pp.408–415*

*[VAS 10]* ***Vasconcelos F., Cristol S., Paul J.-F., Montagne L., Mauri F., Delevoye, L.***, *"First-principles calculations of NMR parameters for phosphate materials", Magn. Reson. Chem.,* ***48*** *(2010), pp.142-150*

*[WEG 08]* ***Wegner S., Van Wullen L., Tricot G.***, *"The structure of aluminophosphate glasses revisited: Application of modern solid state NMR strategies to determine structural motifs on intermediate length scales", J. Non-Cryst. Solids,* ***364*** *(2008), pp.1703-1714*

*[WIL 80]* ***Wilson S.J., Mc Connell J.D.C.***, *"A kinetic study of the system", J. Solid State Chem. Solids,* ***34*** *[3] (1980), pp.315-322*

*[WUL 05]* ***Van Wüllen L., Vensky S., Hoffbauer W., Jansen M.***, *"$^{109}$Ag chemical shifts of different silver oxidation states in binary and ternary silver oxides", Solid State Sciences,* ***7*** *[8] (2005), pp. 920-924*

*[ZWA 93]* ***Zwanziger J.W., Olsen K.K., Tagg S.L.***, *"Structure and disorder of phosphates in $Ag_2O$-AgI-$P_2O_5$ glasses", Phys. Rev. B,* ***47*** *[21] (1993), pp. 14618-14621*

# CHAPITRE IV : EVOLUTION DES PROPRIETES DES VERRES DE PHOSPHATES D'ARGENT PAR INSERTION D'ALUMINE ET D'IODE

## I. Etude des propriétés thermiques des verres appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$

La figure 65 montre les thermogrammes DSC des matériaux de composition $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1), $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66), $Ag_4P_2O_7$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 2) et $Ag_3PO_4$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 3). $T_g$ représente la température de transition vitreuse et $T_x$ la température de début de cristallisation.

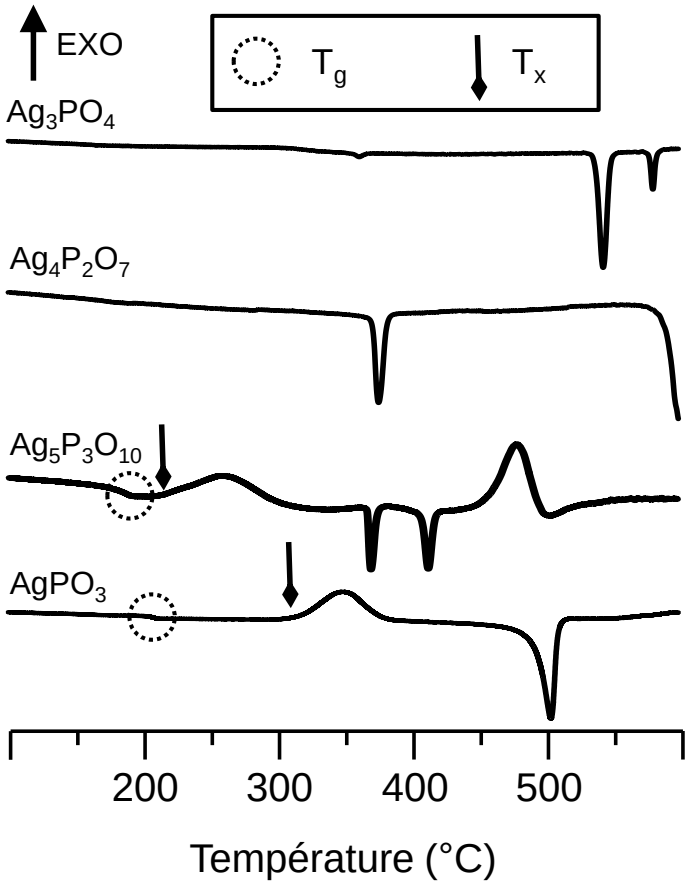



*Figure 65 : Thermogrammes DSC des matériaux de composition $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1), $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66), $Ag_4P_2O_7$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 2) et $Ag_3PO_4$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 3) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation.*

Pour *$AgPO_3$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1), la température de transition vitreuse ($T_g$) est observée à 193°C. Cette température est en adéquation avec la valeur obtenue par Hallbrucker *et al.* [*HAL 89*] et Mustarelli et *al.* [*MUS 99*]. On peut également voir la présence d'un pic exothermique à 300°C, caractéristique de la cristallisation d'$AgPO_3$, et d'un pic endothermique à 480°C, attribué à la fusion de ce dernier ($T_{fusion}$ = 490°C).

Le thermogramme DSC d'*$Ag_5P_3O_{10}$* ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66), nettement plus complexe que celui d'*$AgPO_3$*, montre la présence d'une $T_g$ à 158°C. Elle est suivie d'un pic

exothermique à 234°C et de deux pics endothermiques respectivement à 355°C et 410°C puis enfin d'un pic exothermique à 450°C. Le pic exothermique à 234°C correspond à la cristallisation d'*$Ag_4P_2O_7$*. Cette interprétation est renforcée par la présence du pic endothermique à 355°C qui est attribué à une transition de phase d'*$Ag_4P_2O_7$* (que l'on retrouve sur le thermogramme DSC d'*$Ag_4P_2O_7$*) [*TAK 72*]. La formation d'$Ag_4P_2O_7$, à partir d'$Ag_5P_3O_{10}$, implique la présence d'une phase résiduelle de composition proche de $AgPO_3$ ($Ag_5P_3O_{10} = AgPO_3 + Ag_4P_2O_7$) [*LEE 68*]. Aucun phénomène n'a pu être formellement attribué aux pics à 410°C et 450°C à ce stade de notre étude.

Les thermogrammes des composés *$Ag_4P_2O_7$* ($Ag_2O/P_2O_5 = 2$) et *$Ag_3PO_4$* ($Ag_2O/P_2O_5 = 3$) initialement cristallisés, ne montrent pas de températures de transition vitreuse. Celui d'$Ag_4P_2O_7$ présente deux pics endothermiques à 361°C et 575°C, correspondant respectivement à une transition de phase et à la fusion du composé. Celui d'$Ag_3PO_4$ montre trois pics endothermiques respectivement à 350°C, 525°C et 572°C : le premier et le troisième sont attribuables à *$Ag_4P_2O_7$*, présent à l'état de traces (température de transition de phase et de fusion), et dont la présence minoritaire a été précédemment observée en RMN MAS du phosphore ($^{31}P$) (cf. Chapitre III Figure 28). Le second, à 525°C correspond à une transition de phase d'*$Ag_3PO_4$* entre les variétés allotropiques II-$Ag_3PO_4$ et III-$Ag_3PO_4$ [*TAK 72*].

Pour les composés vitreux, *$AgPO_3$* et *$Ag_5P_3O_{10}$*, la température de transition vitreuse ($T_g$) diminue lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ augmente : elle est de 193°C pour $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$) et de 158°C pour *$Ag_5P_3O_{10}$* ($Ag_2O/P_2O_5 = 1,66$) (Tableau 37). Cette diminution de la $T_g$ est influencée par l'augmentation du taux en $Ag_2O$ qui se comporte comme un modificateur de réseau en rompant les liaisons P-O-P du réseau vitreux [*HSU 10*]. De plus, le rapport $(T_x-T_g)/T_x$, présenté dans les travaux de Du et *al.* [*DU 08*] permet de quantifier une tendance à la cristallisation : plus ce coefficient est faible, plus le verre aura tendance à dévitrifier ou cristalliser. Le verre *$AgPO_3$*, avec un rapport de 0,32, a donc moins tendance à dévitrifier que le verre *$Ag_5P_3O_{10}$* qui a un rapport de 0,16 (Tableau 37). Par conséquent, plus le verre a un faible degré de polymérisation (rapport $Ag_2O/P_2O_5$ élevé), plus il aura tendance à dévitrifier. Ceci s'explique par une plus grande tendance à la réorganisation lorsque l'on est en présence de chaînes courtes comme dans le cas d'un verre *$Ag_5P_3O_{10}$* (composé de trimères de trois $PO_4^{3-}$ contrairement à *$AgPO_3$* pour lequel les chaînes sont de longueurs théoriquement infinies).

*Tableau 37 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques des matériaux de composition $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1$), $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5 = 1,66$) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation).*

| | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| $AgPO_3$ | 193 | 283 | 0,32 |
| $Ag_5P_3O_{10}$ | 158 | 188 | 0,16 |

# II. Etude des propriétés thermiques des verres du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

L'alumine est utilisée dans les verres de phosphate pour en modifier la structure par un effet de réticulation. Brow *et al.* [*BRO 93*] ont notamment mis en évidence l'intérêt de cet effet de rigidification de la structure pour améliorer la durabilité des verres de phosphates de sodium. Les travaux de Branda *et al.* [*BRA 92*] ont montré que le renforcement de la structure se traduisait par une augmentation de la température de transition vitreuse ($T_g$).

Après avoir étudié dans le chapitre précédent les effets de l'alumine sur la structure des différents systèmes $Ag_2O$-$P_2O_5$, ses effets sur les propriétés thermiques seront abordés. La recherche d'une $T_g$ élevée et d'un réseau réticulé vise à obtenir un verre de conditionnement présentant des propriétés de durabilité chimique améliorées. Pour cela, 0,9 à 5 % molaire en alumine ($Al_2O_3$) ont été ajoutés à $AgPO_3$, $Ag_5P_3O_{10}$ et $Ag_4P_2O_7$ dans le but d'accroître la connectivité des entités phosphates.

## 1. Influence de l'insertion d'alumine sur les verres issus du système $AgPO_3$

Les thermogrammes DSC des verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]) sont reportés sur la figure 66.

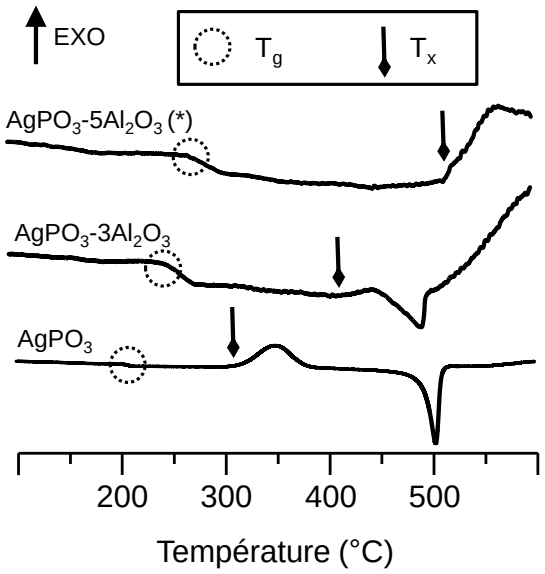



*Figure 66 : Thermogrammes DSC des verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]) ; (*) : matériau très faiblement cristallisé ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation.*

On observe tout d'abord que la température de transition vitreuse augmente avec le taux en alumine dans le verre : de 193°C à 249°C pour 0 % et 5 % molaire en $Al_2O_3$, respectivement (Tableau 38). Notons que le taux de cristallisation dans le verre $AgPO_3$-$5Al_2O_3$ est très faible car l'$AlPO_4$ cristallin ne représente que 0,12 % massique de l'échantillon (98,3 % atomique de l'aluminium se trouve dans la fraction vitreuse sur la base de la RMN de l'aluminium 27). Il est par ailleurs observé une diminution (ou disparition) des pics exothermiques et endothermiques correspondant

respectivement aux phénomènes de cristallisation et de fusion, lorsque le taux en alumine augmente dans le matériau. Ceci s'explique par le fait que l'apport d'alumine diminue la tendance à la cristallisation comme le montrent Brow *et al.* dans leurs travaux sur les alumino-phosphates de sodium [*BRO 90*]. Cette meilleure résistance à la dévitrification/cristallisation lors de l'ajout d'$Al_2O_3$ est confirmé par l'évolution du rapport $(T_x-T_g)/T_x$ présentée dans le tableau 38 : la valeur du rapport augmente avec le taux en alumine.

*Tableau 38 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau très faiblement cristallisé.*

| | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| $AgPO_3$ | 193 | 283 | 0,32 |
| $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ | 227 | 412 | 0,45 |
| $AgPO_3$-$5Al_2O_3$ (*) | 249 | 492 | 0,49 |

***Conclusion partielle***

L'ajout d'alumine (jusqu'à 5 % molaire) dans un verre de métaphosphate ($AgPO_3$) a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse ce qui est la traduction macroscopique de la réticulation du réseau. Cet ajout permet également de diminuer la tendance à la dévitrification du matériau.

## 2. Influence de l'insertion d'alumine sur les verres issus du système $Ag_5P_3O_{10}$

Les thermogrammes DSC des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]) sont reportés sur la figure 67.

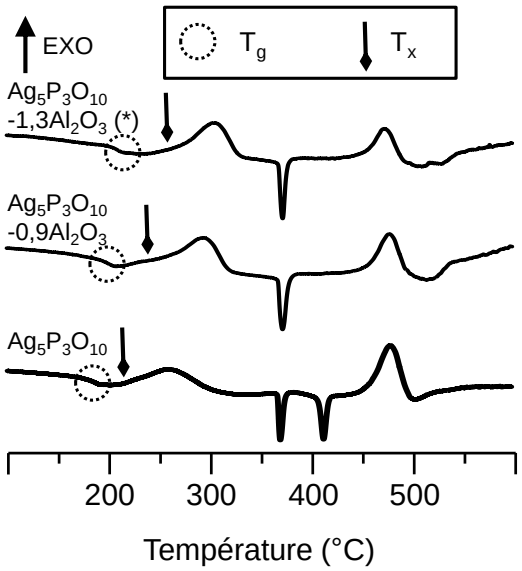



*Figure 67 : Thermogrammes DSC des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau très faiblement cristallisé.*

La température de transition vitreuse, comme dans le cas des métaphosphates d'argent, croît avec l'augmentation du taux en $Al_2O_3$ dans le verre, ce qui traduit un renforcement de la structure.

On observe un déplacement du pic exothermique de 200 à 300°C et la disparition du pic endothermique à 410°C avec l'augmentation du taux en alumine. Le déplacement du pic exothermique est caractéristique d'une diminution de la sensibilité à la cristallisation d'$Ag_4P_2O_7$ (augmentation du rapport $(T_x-T_g)/T_x$), induite par une meilleure réticulation du réseau (Tableau 39).

L'absence d'attribution du pic endothermique à 410°C, observé pour 0 % molaire en alumine, ne permet pas de statuer sur la raison de sa disparition lors de l'ajout d'alumine. Une étude approfondie des phases formées lors de la dévitrification du verre aurait été nécessaire mais n'a pas été entreprise dans le contexte de cette thèse.

*Tableau 39 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau très faiblement cristallisé.*

| | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| $Ag_5P_3O_{10}$ | 158 | 188 | 0,16 |
| $Ag_5P_3O_{10}$-0,9Al | 171 | 226 | 0,24 |
| $Ag_5P_3O_{10}$-1,3Al (*) | 181 | 243 | 0,26 |

***Conclusion partielle***

L'ajout d'alumine dans les verres de type $Ag_5P_3O_{10}$ provoque les mêmes effets que dans les verres de type $AgPO_3$, à savoir une augmentation de la température de transition vitreuse et une diminution de la tendance à la dévitrification/cristallisation.

## 3. Influence de l'insertion d'alumine sur les matériaux issus du système $Ag_4P_2O_7$

Il a été montré dans le paragraphe I.2.1. du chapitre II que le matériau de composition $Ag_4P_2O_7$ était totalement cristallisé. Néanmoins, afin de compléter notre étude sur l'effet de l'incorporation d'$Al_2O_3$ sur les propriétés thermiques, nous reportons ici le cas des pyrophosphates.

Les thermogrammes DSC des matériaux du système $Ag_4P_2O_7$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 1 ; 1,7]) sont reportés sur la figure 68.

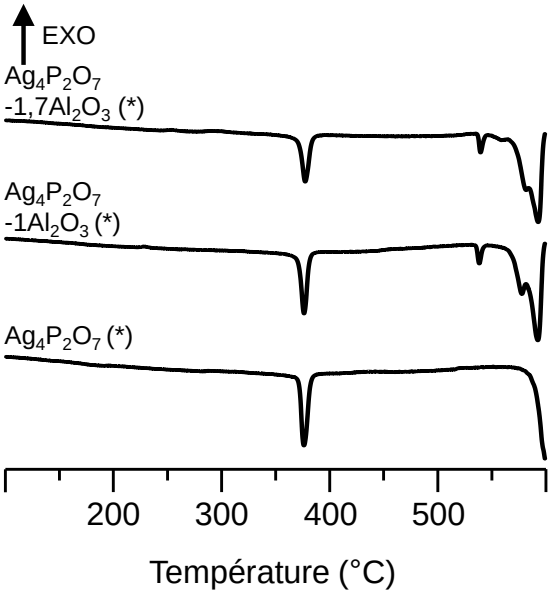



*Figure 68 : Thermogrammes DSC des compositions du système $Ag_4P_2O_7$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 1 ; 1,7]) ; (*) : matériau cristallisé.*

L'ajout d'alumine dans un pyrophosphate n'induit pas la formation de fraction vitreuse et donc aucune température de transition vitreuse n'est par conséquent observée. Il est également à noter que l'ajout d'$Al_2O_3$ n'a d'effet ni sur le pic endothermique à 360°C, caractéristique de la transition de phase d'$Ag_4P_2O_7$, ni sur celui à 590°C, attribué à la fusion d'$Ag_4P_2O_7$. En revanche, on observe l'apparition de deux pics endothermiques respectivement à 525°C et 560°C. Seul le pic à 525°C pourrait être identifié comme une transition de phase d'$Ag_3PO_4$, ce qui confirme la dépolymérisation partielle d'$Ag_4P_2O_7$ lors de l'ajout d'alumine. Ce phénomène de formation d'agrégats d'$Ag_3PO_4$, avait été aussi mis en évidence dans l'étude structurale par RMN MAS sur le noyau $^{31}P$ (cf. Chap III) de ces matériaux.

## 4. Conclusion

Dans les matériaux vitreux de rapport $Ag_2O/P_2O_5$ inférieur à 2 (*i.e.*, métaphosphate d'argent ($AgPO_3$) et tripolyphosphate d'argent ($Ag_5P_3O_{10}$)), l'ajout d'alumine entraîne :

- Une réticulation du réseau phosphate qui :
  - Augmente la température de transition vitreuse ($T_g$) entre 158°C et 200°C ;
  - Limite le phénomène de dévitrification.

Pour le matériau cristallin de pyrophosphate d'argent ($Ag_4P_2O_7$), l'ajout d'alumine n'entraîne pas de vitrification.

# III. Etude des propriétés thermiques et de résistance à l'altération des verres appartenant au système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

Il a été montré dans les paragraphes précédents que la limite d'incorporation de l'alumine dans le réseau des matériaux vitreux varie en fonction du rapport $Ag_2O/P_2O_5$. En partant des verres dont la teneur en alumine est maximale pour chaque rapport $Ag_2O/P_2O_5$ (*i.e.* en limite de solubilité « apparente »), nous reportons ici l'influence de l'incorporation de l'iode sous forme AgI sur les propriétés thermiques ($T_g$, $T_x$) ainsi que sur le comportement en conditions d'altération des verres correspondants.

La démarche expérimentale afin de choisir la composition satisfaisant les différents critères de durabilité est présentée sur la figure 69. Pour chacun des tests d'altérations, l'analyse des résultats (solide et solution d'altération), a été réalisée suivant le même ordre en commençant par l'analyse du solide avant d'aborder l'analyse des éléments relâchés en solution afin de déterminer au final la vitesse d'altération (Figure 70). Concernant les protocoles expérimentaux utilisés, on se reportera à l'annexe VIII.

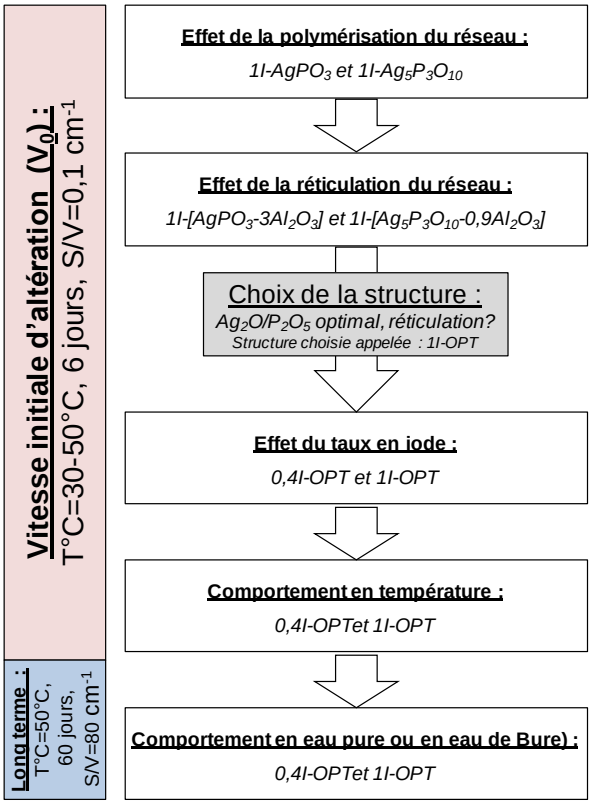



*Figure 69 : Organigramme d'étude sur la durabilité des verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$*

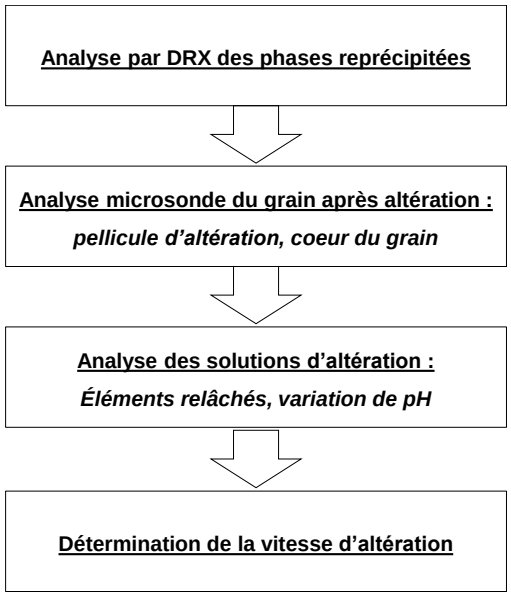



*Figure 70 : Organigramme d'étude de chaque composition vis-à-vis de la détermination des propriétés de durabilité*

# 1. Influence de l'incorporation de l'iode sur les propriétés thermiques et de durabilité chimique

## *1.1 Système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$*

### a) Propriétés thermiques

L'effet de l'ajout d'1 g.cm$^{-3}$ d'iode (*i.e.* 20 % mass. en iode ou 30 % mol. en AgI) dans la matrice de phosphate d'argent sans alumine a été analysé pour différents rapports $Ag_2O/P_2O_5$.

Les thermogrammes DSC des matériaux du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ avec 0 ou 1 g.cm$^{-3}$ d'iode sont reportés sur la figure 71.

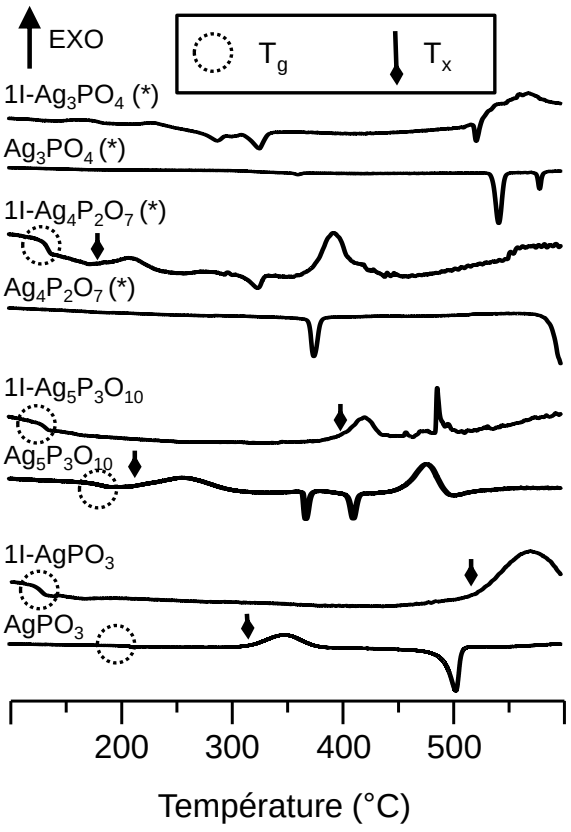



*Figure 71 : Thermogrammes DSC des matériaux du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$, dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

On observe que les thermogrammes sont fortement modifiés en présence de AgI.

La température de transition vitreuse diminue lors de l'ajout d'AgI atteignant respectivement 128 et 118°C pour les matériaux vitreux *1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* (Tableau 40). La tendance à la dévitrification est nettement plus faible dans le cas des matériaux iodés : la température de cristallisation $T_x$ augmente de près de 200°C et le rapport $(T_x-T_g)/T_x$ est multiplié par 2 ou 3 (Tableau 40). Ceci est conforme aux travaux de Grosclaude *et al.* [*GRO 92*] qui mettent en évidence que l'énergie d'activation à la cristallisation passe de 120 kJ.mol$^{-1}$ pour $AgPO_3$ à 340 kJ.mol$^{-1}$ pour le verre de composition molaire $(AgI)_{0,2}$-$(AgPO_3)_{0,8}$.

Pour le matériau à base d'*$Ag_4P_2O_7$*, l'ajout d'AgI induit l'apparition d'une fraction vitreuse. Néanmoins, compte tenu du faible rapport $(T_x-T_g)/T_x$ de 0,27, le matériau reste très sensible à la dévitrification et à la cristallisation.

Des analyses complémentaires sur le matériau *1I-$Ag_3PO_4$* ont montré que celui-ci était également seulement partiellement vitrifié et qu'une température de transition vitreuse est mesurée à environ 97°C. Cette température, inférieure à 100°C, critère fixée pour le choix de la matrice de conditionnement, est donc en dehors de l'échelle choisie pour le thermogramme présenté sur la figure 71. Compte tenu de cette faible $T_g$ et de la rémanence d'une fraction cristalline très importante, ce matériau n'a pas été étudié plus en détail dans la suite de ces travaux.

*Tableau 40 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

| | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| $AgPO_3$ | 193 | 283 | 0,32 |
| 1I-$AgPO_3$ | 128 | 503 | 0,75 |
| $Ag_5P_3O_{10}$ | 158 | 188 | 0,16 |
| 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ | 118 | 385 | 0,69 |
| $Ag_4P_2O_7$ (*) | | | |
| 1I-$Ag_4P_2O_7$ (*) | 121 | 166 | 0,27 |

***Conclusion partielle***

L'ajout d'iode dans les verres du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse ($T_g$) mais également de diminuer leur tendance à la dévitrification. Pour ces verres (*1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*), lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ augmente, la température de transition vitreuse ($T_g$) diminue et la tendance à la dévitrification reste plus importante.

Dans le cas des pyrophosphates, comme évoqué dans le chapitre III, l'ajout d'iode permet de rendre le matériau vitreux. Celui-ci se caractérise cependant par un très faible rapport $(T_x-T_g)/T_x$, de 0,27, ce qui le rend très sensible à la dévitrification.

### b) Durabilité chimique

Une étude sur la tenue à l'altération des verres *1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* à 50°C, sur 6 jours, en eau pure, en mode statique, a été effectuée afin d'étudier l'impact de la structure du verre (métaphosphate ou tripolyphosphate) sur les premiers instants de l'altération. Pour cela un rapport surface de verre (S) sur volume de solution (V) de 0,1 $cm^{-1}$ a été utilisé.

Les tests en mode statique ont été privilégiés aux tests en mode dynamique (comme les tests de type Soxhlet) principalement en raison de leur plus grande simplicité de mise en œuvre. Le test à court terme a été réalisé sur une durée de 6 jours avec un faible rapport surface de matériau sur volume de solution (S/V de 0,1 $cm^{-1}$) pour

limiter la concentration des espèces relâchées en solution et ainsi diminuer le risque de précipitations secondaires liées à l'atteinte de conditions de saturation.

Les températures choisies ont été retenues compte tenu du fait que l'iode n'est pas un déchet thermogène et de conditions de température majorantes au niveau du site de stockage. Ainsi, il a été choisi de sélectionner des températures entre 30 et 50°C (température maximale correspondant à la température externe des colis de verre de haute activité après resaturation du site en eau et corrosion des conteneurs en acier, soit après quelques milliers d'années).

Des précisions sur le protocole de lixiviation employé sont présentées dans l'annexe VIII.

La nature des cristallisations néoformées lors de l'altération des poudres a été déterminée par DRX (Figure 72).

Bien qu'une éventuelle contribution d'une fraction amorphe, aussi appelée gel d'altération, ne puisse être totalement exclue, celle-ci sera néanmoins négligée dans la suite, la présence de phases cristallisées ayant souvent pour origine une déstabilisation de ce type de gel (hypothèse retenue pour tous les essais d'altération à faible S/V dès lors que des phases cristallines auront été identifiées). En effet, dans le cas de l'altération des verres de borosilicate pour le conditionnement des déchets de haute activité, selon la composition du verre et les conditions d'altération, il est parfois observé un accroissement de la vitesse d'altération lors de la précipitation de phases cristallines (zéolithes, …), aussi appelé reprise d'altération ; cet accroissement est lié à une déstabilisation du gel d'altération qui s'est développé antérieurement à la précipitation de phases cristallisées, lesquelles, en incorporant des éléments constitutifs du gel, entraînent une perte de l'effet de passivation [*CEA 08*].

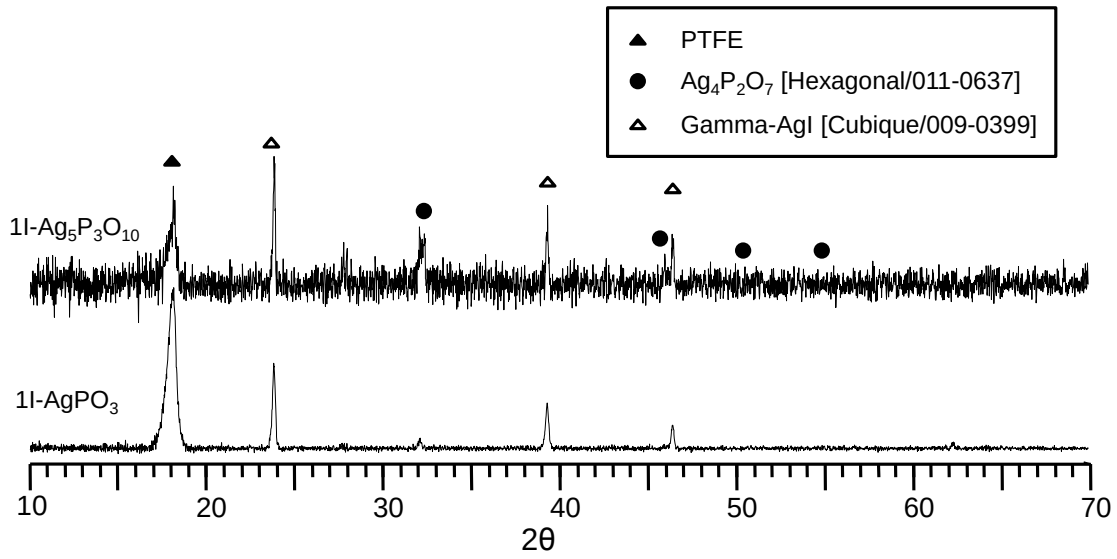



*Figure 72 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) des poudres de matériaux de composition 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ altérées pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

Quelle que soit la composition, on observe les mêmes phases cristallisées : de l'iodure d'argent (AgI variété γ) mais également en plus faible quantité du pyrophosphate d'argent ($Ag_4P_2O_7$). Cette dernière phase semble être relativement

plus présente sur le diffractogramme du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* altéré. La présence de polytétrafluoroéthylène (PTFE) provient de l'érosion du réacteur lors du frottement de l'agitateur durant l'expérience. Par ailleurs, un pic de très faible intensité, situé à environ à 2θ = 28° n'a pas pu être indexé à partir de la base JCPDS utilisée pour l'indexation des diffractogrammes. Il est à noter qu'une quantification des différentes phases par affinement par la méthode de Rietveld n'a pu être réalisée compte tenu de la faible quantité de poudre (inférieure à 0,3 g).

La figure 73 montre l'analyse en microscopie électronique à balayage de sections polies des grains altérés. Les images en mode BSE (contraste de phase), montrent que quelle que soit la composition, à l'issue des 6 jours, les grains présentent une pellicule d'altération. La pellicule d'altération du verre *1I-$AgPO_3$* semble avoir une adhésivité au verre sain moins importante que dans le cas du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* car elle ne s'est maintenue qu'à la jonction entre plusieurs grains.

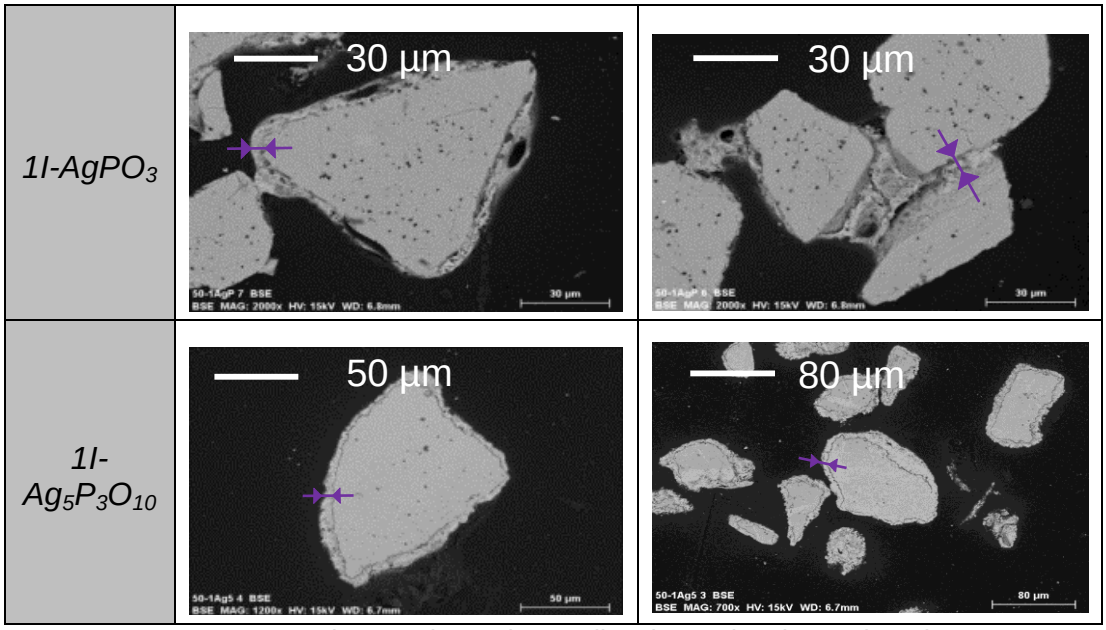



*Figure 73 : Images MEB en mode BSE de sections polies des grains de poudres des verres 1I-$AgPO_3$ (haut) et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). : épaisseur altérée.*

La figure 74 montre une vue de détail de la pellicule d'altération sur un grain de poudre du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. Cette image permet d'estimer l'épaisseur d'altération à environ 6 à 10 µm.

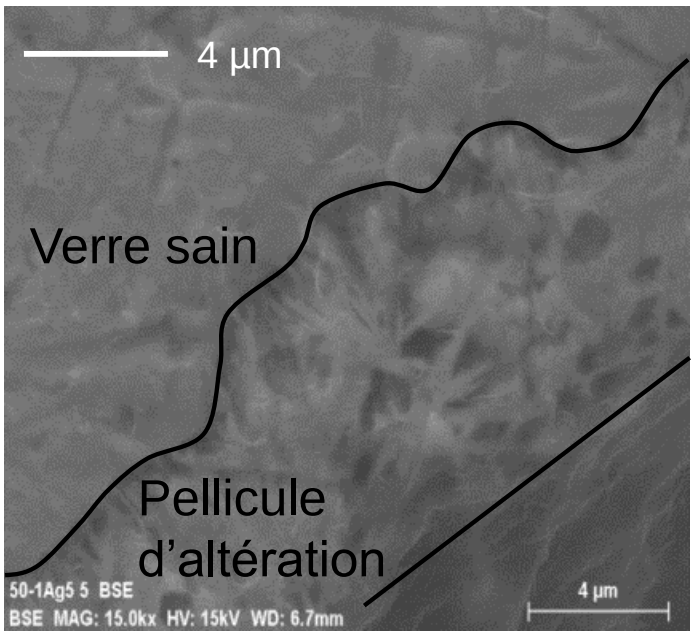



*Figure 74 : Images MEB en mode BSE de la pellicule d'altération formée sur les grains de poudre du verre 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1$cm^{-1}$).*

Cette pellicule d'altération est essentiellement composée d'argent et d'iode ainsi que le révèle la recombinaison des cartographies élémentaires de rayons X (Figure 75). Cette recombinaison est le résultat de la superposition de plusieurs images monochromatiques dont chacune est caractéristique d'un élément. La couleur mauve en bordure des grains sur l'image recombinée correspond ainsi à la superposition des signaux élémentaires de l'argent (couleur monochromatique rouge) et de l'iode (couleur monochromatique bleue). Des mesures quantitatives locales par EDXS dans la pellicule d'altération montrent également la présence minoritaire de phosphore et d'oxygène. Ces deux éléments semblent être en concentration plus importante dans la pellicule du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* que dans celle du verre *1I-$AgPO_3$* (Tableau 41). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par diffraction des rayons X (Figure 72).

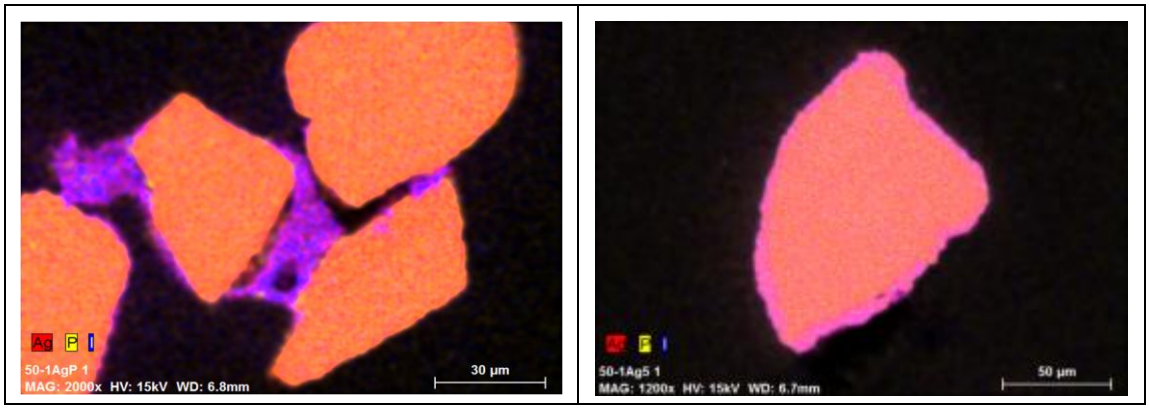



*Figure 75 : Cartographies EDXS des sections polies de grains de poudre des verres 1I-$AgPO_3$ (gauche) et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (droite) altérés.*

*Tableau 41 : Compositions atomiques et massiques élémentaires de la pellicule d'altération pour les verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$.*

| | Pourcentage atomique élémentaire % at. | | | | Pourcentage massique élémentaire (*pourcentage non normalisé*) % mass. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | P | I | O | Ag (+/- 2) | P (+/- 1) | I (+/- 0,5) | O (+/- 1) |
| 1I-$AgPO_3$ | 48,0 | 0,8 | 24,1 | 27,1 | 59,5 (*59,4*) | 0,3 (*0,3*) | 35,2 (*35,1*) | 5,0 (*5,0*) |
| 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ | 37,1 | 9,4 | 7,5 | 46,0 | 66,9 (*66,2*) | 4,8 (*4,8*) | 16,0 (*15,8*) | 12,3 (*12,2*) |

Sur la bases des données présentées dans le tableau 41, en prenant en compte les incertitudes de mesure ainsi que les limitations inhérentes à l'analyse d'un volume multiphasé, on peut en déduire que la pellicule d'altération serait composée d'AgI et d'$Ag_4P_2O_7$ avec un rapport massique AgI/$Ag_4P_2O_7$ de 23 pour le verre *1I-$AgPO_3$* et de 0,6 pour le verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$.* Ce calcul repose sur l'hypothèse que l'iode serait essentiellement sous forme AgI et le phosphore sous forme $Ag_4P_2O_7$ (hypothèse émise sur la base de la caractérisation par diffraction des rayons X). Par conséquent, l'argent et l'oxygène surnuméraires sont attribués à une troisième phase correspondant au signal observé à 28° (2θ) en DRX. Le rapport molaire Ag/O de cette phase est proche de 1. Elle représente environ 50 % mol. de la pellicule d'altération des verres *1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. Ces résultats confirment en outre le fait qu'il y a moins d'$Ag_4P_2O_7$ dans la pellicule d'altération du verre *1I-$AgPO_3$*.

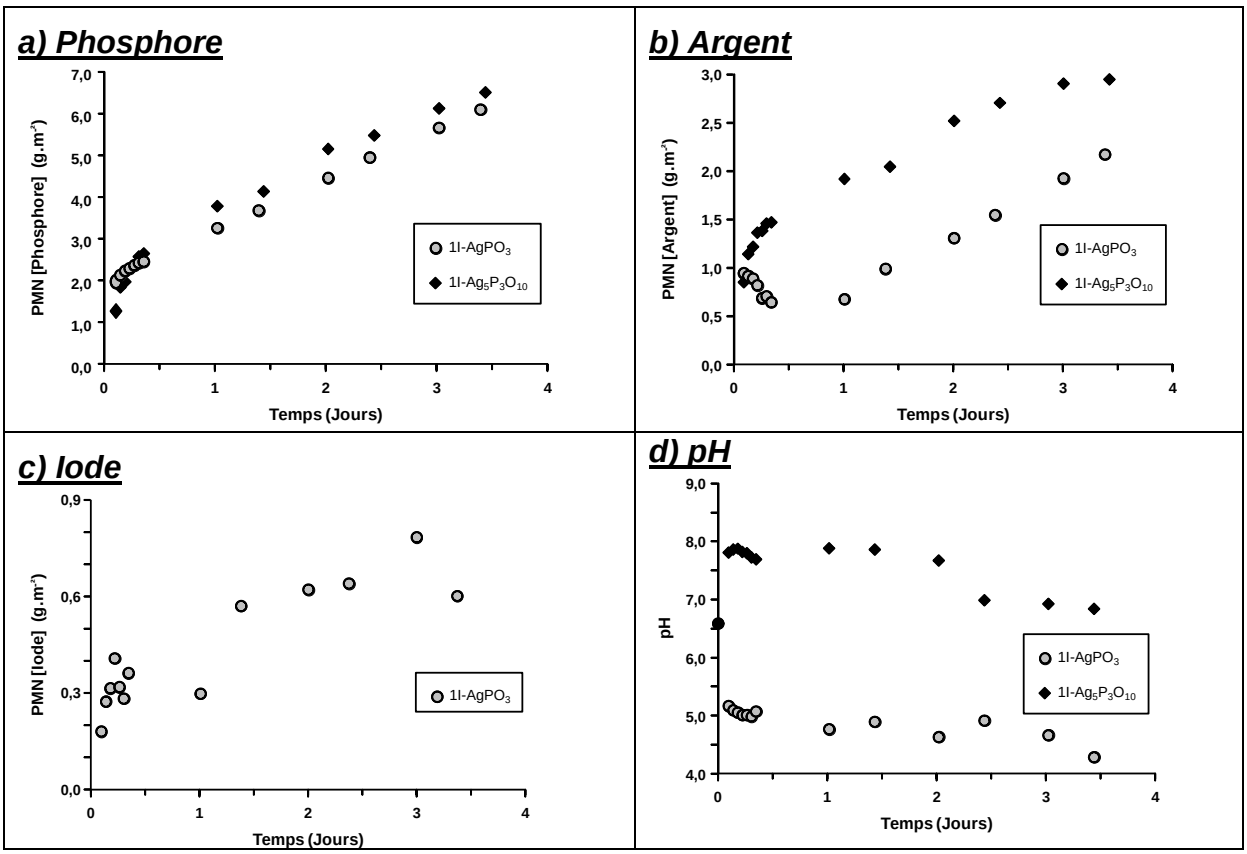



*Figure 76 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'iode (c) ainsi que l'évolution au cours du temps du pH (d) pour les verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ altérés en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

La figure 76 reporte l'évolution des pertes de masse normalisées sur la base du relâchement en phosphore, argent et iode au cours du temps ainsi que l'évolution du pH.

L'argent étant présent dans toutes les phases d'altération néoformées identifiées, il a donc été utilisé afin de déterminer la fin apparente du régime initial d'altération correspondant à la diminution de la vitesse de relâchement de cet élément (avant la formation d'une pellicule d'altération et par conséquent avant la précipitation de phases cristallisées). Le temps correspondant à ce régime est respectivement de 2 heures et de 8 heures pour *1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. Cette hypothèse présuppose qu'il n'y ait pas eu de précipitation secondaire contenant de l'argent avant le premier prélèvement au bout de 2 heures. Néanmoins, dans le cas du verre *1I-$AgPO_3$* la précipitation d'AgI reste envisageable avant cette échéance car on mesure une concentration à la première échéance de $4.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ pour $I^-$ qui équivaudrait, compte tenu du produit de solubilité d'AgI de $8{,}31.10^{-17}$ à 25°C, à une teneur en argent à saturation de $2.10^{-14}$ $mol.L^{-1}$ pour une concentration mesurée de $6.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$. Par manque de données à 50°C pour le produit de solubilité d'AgI, il n'est pas possible de valider formellement la précipitation d'AgI avant la première échéance pour le verre *1I-$AgPO_3$*. On retiendra donc que la vitesse d'altération déterminée pour le verre de métaphosphate est une vitesse déterminée à minima.

Le phosphore, dont la perte de masse est montrée sur la figure 76 a), a été assimilé à un élément traceur de l'altération bien qu'au sens strict du terme il n'existe pas de vrai traceur pour les systèmes considérés au-delà d'une échéance de 8 heures (tous les éléments sont détectés dans des phases de la pellicule d'altération au terme du test). Il est à noter que l'argent aurait également pu être utilisé mais le choix du

phosphore comme traceur se justifie ici car il caractérise mieux le comportement du réseau vitreux.

A partir des pertes de masse normalisées, la vitesse initiale d'altération, $V_0$, a donc été évaluée pour chacun des composés. La vitesse $V_0$ est donnée avec une incertitude d'environ 10 %, incertitude usuellement adoptée pour ces gammes de vitesse d'altération. Cette incertitude sera valable tout au long de l'étude.

Pour la vitesse de relâchement en phosphore (ou en argent), la première échéance (t = 2h) a été choisie pour le verre *1I-$AgPO_3$* et la septième échéance (t = 8h) pour le verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. Ces durées délimitent le début de reprécipitation des phases cristallisées. C'est pourquoi sur la base du relâchement en phosphore, la vitesse initiale d'altération ($V_0$), pour *1I-$AgPO_3$*, est estimée à 25 +/- 2,5 $g.m^{-2}.j^{-1}$ contre 8,4 +/- 0,9 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. A titre de comparaison, la vitesse de relâchement sur la base de l'argent est respectivement de 12 +/- 2 $g.m^{-2}.j^{-1}$ et 6,8 +/- 0,7 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour *1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. L'absence de congruence observée pour le verre *1I-$AgPO_3$* entre l'argent et le phosphore pourrait s'expliquer par une possible reprécipitation de l'argent dans des phases de type iodure d'argent avant la première échéance.

Concernant l'évolution du pH (mesuré à 50°C) (présentée sur la figure 76 c)), dans le cas du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*, sa valeur croît de 6,65 à 8 dès le début puis se stabilise avant de diminuer à partir du deuxième jour avant une nouvelle stabilisation. Cette évolution met en avant que deux phénomènes antagonistes se déroulent au cours de l'altération : un phénomène de basification, prépondérant dès les premiers instants et un phénomène d'acidification qui, dans le cas du verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*, n'est prépondérant qu'à partir du deuxième jour.

L'évolution du pH peut s'interpréter à partir du relâchement des éléments phosphore et argent en solution. Pour les deux verres, l'altération pourrait être décrite par deux réactions successives se produisant plus ou moins vite. La première est une réaction de désalcalinisation (combinée avec une hydratation de la surface) : échange entre les $H^+$ de la solution et les $Ag^+$ du verre avec formation d'une couche hydratée en surface. Cette désalcalinisation entraîne une basification du milieu. Selon le verre, ce phénomène peut être transcrit par les équations suivantes :

$$H^+_{(aq)} + Ag^+ + PO_3^- \rightarrow Ag^+_{(aq)} + H^+ + PO_3^- \quad \text{(pour } 1I\text{-}AgPO_3\text{)}$$

$$5H^+_{(aq)} + 5Ag^+ + P_3O_{10}^{5-} \rightarrow 5Ag^+_{(aq)} + 5H^+ + P_3O_{10}^{5-} \quad \text{(pour } 1I\text{-}Ag_5P_3O_{10}\text{)}$$

La deuxième étape consiste en une hydrolyse du réseau vitreux : rupture des chaînes de tétraèdres de phosphate. Ce mécanisme acidifie le milieu et peut se décrire à partir des équations suivantes :

$$H_2O + PO_3^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \quad \text{(pour } 1I\text{-}AgPO_3\text{)}$$

$$2H_2O + P_3O_{10}^{5-} \rightarrow 3HPO_4^{2-} + H^+ \quad \text{(pour } 1I\text{-}Ag_5P_3O_{10}\text{)}$$

Dans le cas du verre *1I-$AgPO_3$*, la réaction de désalcalinisation pourrait être très rapide ou être concomitante à celle d'hydrolyse. Pour ce verre également, la valeur de $V_0$ relativement élevée (25 $g.m^{-2}.j^{-1}$) traduit le fait que les longues chaînes de tétraèdres $PO_4^{3-}$ sont plus sensibles à l'hydrolyse que les chaînes courtes. Dans ce

cas, compte tenu de la valeur de pH, les équations complètes du processus d'hydrolyse des chaînes de phosphates s'écrivent :

$H_2O + \ H^+ + PO_3^- \ \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2PO_4^- + H^+$ (pour *1I-AgPO$_3$*)

En effet, pour un pH voisin de 4,5, la forme la plus stable des différents couples acido-basiques de l'acide phosphorique est la forme $H_2PO_4^-$.

Dans le cas du verre *1I-Ag$_5$P$_3$O$_{10}$*, le pH de 7, observé au bout de 4 jours de lixiviation correspond au pKa à 50°C du couple $H_2PO_4^- \ HPO_4^{2-}$.

Pour sa part, l'iode n'a été détecté en solution que pour le verre de composition *1I-AgPO$_3$* (maximum de 2 mg.L$^{-1}$ dans le prélèvement à 3 jours). Ceci pourrait s'expliquer par une « accessibilité plus importante » de l'élément liée à une vitesse d'altération apparente plus importante de cette matrice par rapport au verre de composition *1I-Ag$_5$P$_3$O$_{10}$*. Néanmoins, cette valeur reste relativement faible en raison de la reprécipitation d'iodure d'argent cristallisé qui séquestre une partie de l'iode relâché par l'altération de la matrice vitreuse. La stabilité de cet iodure d'argent en fonction de la nature du milieu (pH, …) pourrait donc jouer un rôle dans le cadre d'un éventuel effet « retard » à la dissémination de l'iode.

***Conclusion partielle***

Vis-à-vis des propriétés thermique, l'apport d'AgI dans le réseau de phosphate d'argent diminue la température de transition vitreuse. Cette baisse de température de transition vitreuse (quelle que soit la composition) n'engendre toutefois pas de valeur inférieure à 100°C ce qui est conforme à notre cahier des charges. En revanche, l'ajout d'AgI diminue la tendance à la dévitrification ainsi qu'en atteste la forte augmentation du coefficient $(T_x-T_g)/T_x$.

Concernant la tenue à l'altération nous observons une vitesse initiale d'altération pour *1I-AgPO$_3$* (25 g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ a minima) largement supérieure à celle de *1I-Ag$_5$P$_3$O$_{10}$* (8,4 g.m$^{-2}$.j$^{-1}$, soit la valeur maximale entre les vitesses d'altération déterminées sur la base du relâchement en phosphore ou en argent). Cela peut paraître contre-intuitif car ce dernier contient nettement plus d'ions $Ag^+$. Néanmoins, les liaisons (P)-O-Ag sont relativement plus covalentes que les liaisons(P)-O-Na si on considère les valeurs d'électronégativités des éléments sur l'échelle de Pauling qui sont de 2,1 pour P, 1,9 pour Ag et 0,9 pour Na. Ceci expliquerait que l'hydrolyse soit prépondérante dans l'altération et de ce fait qu'une valeur de $V_0$ supérieure soit mesurée pour *1I-AgPO$_3$* par rapport à *1I-Ag$_5$P$_3$O$_{10}$*. La structure de longues chaînes très polymérisées du verre *1I-AgPO$_3$* a tendance à le rendre plus altérable dans les premiers jours (*i.e.* plus sensible au phénomène d'hydrolyse) que le verre *1I-Ag$_5$P$_3$O$_{10}$* qui possède un nombre de tétraèdre $PO_4^{3-}$ moindre par chaîne.

Dans tous les cas, ces valeurs sont supérieures à celles relevées par Sakuragi *et al.* pour le verre de composition 3AgI-$Ag_4P_2O_7$, dont la vitesse initiale d'altération sur la base du relâchement en phosphore était de 0,145 g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ (T = 35°C, eau initialement pure, t = 14 jours, mode statique, S/V = 0,1 cm$^{-1}$) [*SAK 08*]. Cependant, au-delà de la différence de composition avec nos verres ou des conditions dans lesquelles a été menée la lixiviation, les données de ces auteurs sont à relativiser. En effet, les mesures ont été réalisées pour une échéance supérieure à 10 jours, échéance pour laquelle il a été démontré qu'une pellicule d'altération à base d'iodure d'argent s'était formée. Cette vitesse ne correspond donc pas au régime initial d'altération.

Dans la suite de l'étude, nous nous attarderons sur l'effet de l'alumine sur les propriétés thermiques et l'altération des différents composés appartenant au système $AgI\text{-}Ag_2O\text{-}P_2O_5\text{-}Al_2O_3$.

## *1.2 Système $AgI\text{-}Ag_2O\text{-}P_2O_5\text{-}Al_2O_3$*

### *1.2.1 Influence de l'incorporation d'iode dans le verre de composition $AgPO_3\text{-}3Al_2O_3$*

**a) <u>Propriétés thermiques</u>**

L'effet de l'incorporation d'iode dans le verre de métaphosphate d'argent avec 3 % molaire en $Al_2O_3$ a été investigué pour un taux en iode variant de 0 à 1,2 $g.cm^{-3}$. Les thermogrammes DSC des compositions *xI- [$AgPO_3\text{-}3Al_2O_3$]* (avec x entre 0 et 1,2 $g.cm^{-3}$ d'iode) sont reportés sur la figure 77.

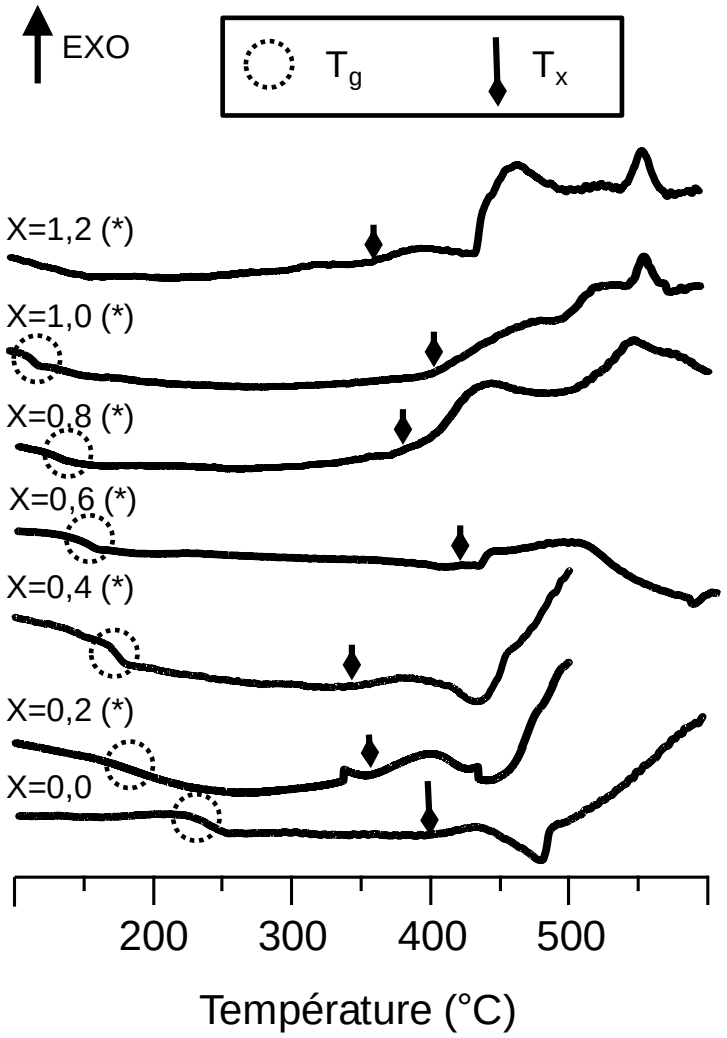



*Figure 77 : Thermogrammes DSC des verres de composition xI-[$AgPO_3\text{-}3Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) où x est le taux volumique en iode incorporé (sous forme AgI) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

La figure 77 montre que, lorsque la teneur en iode dans le verre augmente, la température de transition vitreuse ($T_g$) de la fraction vitreuse du matériau diminue jusqu'à être inférieure à 100°C pour un taux de 1,2 $g.cm^{-3}$. De plus, le rapport ($T_x$-

$T_g$)/$T_X$ (Tableau 42) augmente avec l'ajout d'iode, ce qui met en évidence une diminution de la tendance à la dévitrification lors de l'ajout d'iode. Ces phénomènes sont similaires au comportement du verre en l'absence d'alumine (cf. Chapitre III § II.1.). Cela s'explique en partie par le fait que lors de l'ajout d'iode dans ce verre, des cristaux d'$Al(PO_3)_3$ se forment dès 0,2 g.cm$^{-3}$ (cf. Chapitre III § III.2.2.1.). De ce fait, le taux d'aluminium dans la fraction vitreuse résiduelle diminue (perte partielle de l'effet de réticulation). En outre, le taux en phosphore diminue également. De ce fait, le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ de la fraction vitreuse augmente, ce qui va, également agir sur la diminution de la $T_g$ de la fraction vitreuse (cf. Tableau 20/ Chapitre II § IV.2.1.).

*Tableau 42 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres de composition xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

| Taux en iode (g.cm$^{-3}$) | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 227 | 412 | 0,45 |
| 0,2 (*) | 168 | 355 | 0,52 |
| 0,4 (*) | 170 | 340 | 0,50 |
| 0,6 (*) | 150 | 390 | 0,62 |
| 0,8 (*) | 132 | 373 | 0,65 |
| 1,0 (*) | 120 | 401 | 0,70 |
| 1,2 (*) | 91 | 366 | 0,75 |

A titre comparatif, la figure 78 illustre l'effet de l'incorporation de 1 g.cm$^{-3}$ d'iode dans un verre de métaphosphate d'argent avec et sans alumine.

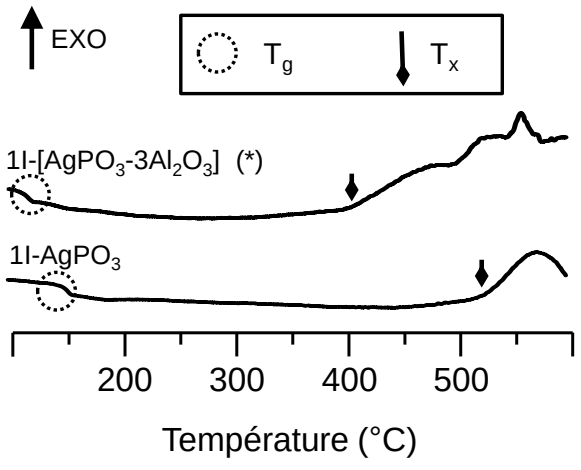



*Figure 78 : Thermogrammes DSC des verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] ; dans la nomenclature, 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

Contrairement à ce à quoi on aurait pu s'attendre, on observe que la température de transition vitreuse n'est pas la plus élevée pour le matériau avec aluminium. La diminution du taux résiduel en alumine à hauteur de 0,5 % mol. (contre 3 % mol. inséré initialement) inhibe partiellement l'effet réticulant de l'aluminium sur le réseau mais cela ne suffit pas à expliquer une valeur de $T_g$ inférieure à celle de *1I-$AgPO_3$*.

Cette baisse supplémentaire de la valeur de $T_g$ est en réalité attribuable à la à la diminution du taux en phosphore de la fraction vitreuse résiduelle. En effet, la cristallisation d'$Al(PO_3)_3$ augmente le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ de la fraction vitreuse de 1 à 1,13 (cf. Chapitre II § IV.2.1.) et de ce fait le rapport O/P augmente comme schématisé sur la figure 79. Hors une augmentation de O/P traduit une diminution de la polymérisation du réseau, ce qui induit la diminution de la $T_g$.

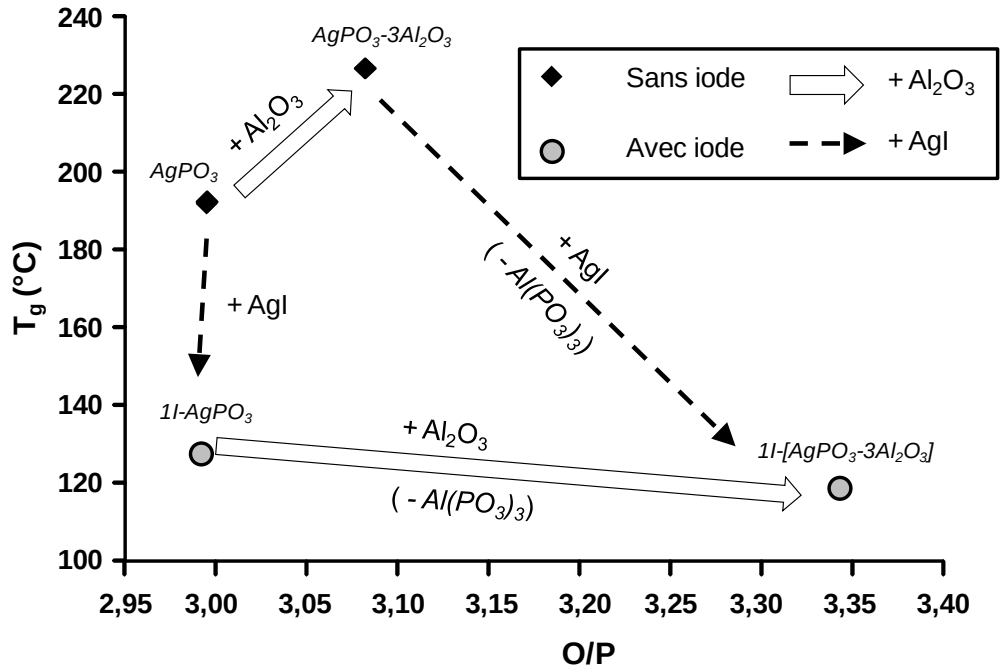



*Figure 79 : Température de transition vitreuse en fonction du rapport O/P pour les verres $AgPO_3$, 1I-$AgPO_3$, $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]. La forte augmentation de O/P pour le verre 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] est provoquée par la cristallisation d'$Al(PO_3)_3$ qui induit une augmentation de la quantité d'$Ag_2O$ dans le verre résiduel.*

Ce phénomène de cristallisation de phosphate d'aluminium a aussi pour conséquence une diminution du rapport $(T_x-T_g)/T_x$ de 0,70 contre 0,75 pour le verre sans alumine (Tableau 43), ce qui fait du verre avec alumine un verre plus sensible aux phénomènes de dévitrification/cristallisation.

*Tableau 43 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (dans la nomenclature, 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

| | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| 1I-$AgPO_3$ | 128 | 503 | 0,75 |
| 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (*) | 120 | 401 | 0,70 |

### b) Durabilité chimique

Une étude sur la tenue à l'altération du verre *1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]* à 50°C, sur 6 jours, en eau pure, en mode statique, a été effectuée afin de statuer sur l'impact de la

réticulation par l'aluminium du réseau vitreux de métaphosphate d'argent avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode lors des premiers instants de l'altération. Le comportement du verre *1I-$AgPO_3$* est rappelé ici à titre de comparaison.

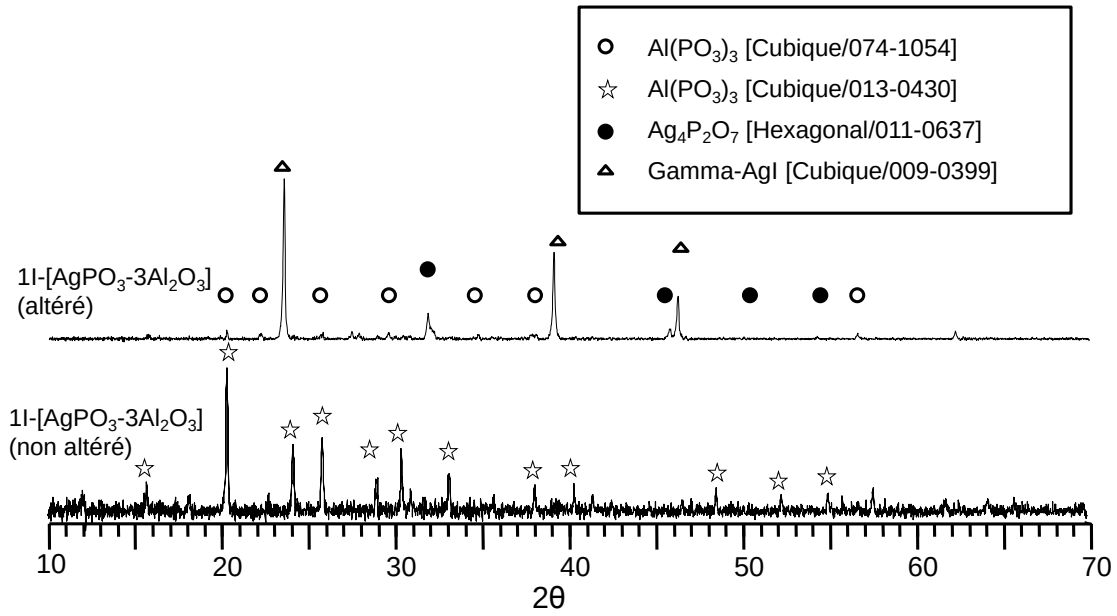



*Figure 80 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) du verre 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] avant et après altération pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 cm$^{-1}$).*

Le figure 80 montre la nature des cristallisations formées lors de l'altération en mode statique de la poudre en eau pure, à 50°C (S/V = 0,1 cm$^{-1}$). Une phase à base d'aluminium est observée en proportion minoritaire sur le diffractogramme du verre altéré et est attribuable à de l'$Al(PO_3)_3$. Néanmoins cette phase d'$Al(PO_3)_3$ correspond à une variété basse température (variété allotropique [B]), contrairement à la phase d'$Al(PO_3)_3$ formée lors de l'élaboration du verre qui est, elle, une variété allotropique haute température. La phase d'$Al(PO_3)_3$ caractérisée à l'issue de l'altération correspond donc à une phase reprécipitée. En dehors de ce métaphosphate d'aluminium, les autres cristallisations observées sont de l'iodure d'argent (AgI, variété γ) mais, également, en plus faible quantité du pyrophosphate d'argent ($Ag_4P_2O_7$). Par ailleurs, il existe un ensemble de pics de très faible intensité qui n'a pu être indexé.

La figure 81 reporte l'observation par MEB des sections polies des grains pour les verres *1I-$AgPO_3$* et *1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]*. Les images en mode BSE montrent que quelle que soit la composition, à l'issue des 6 jours, les grains présentent une pellicule d'altération qui n'excède pas 10 µm d'épaisseur.

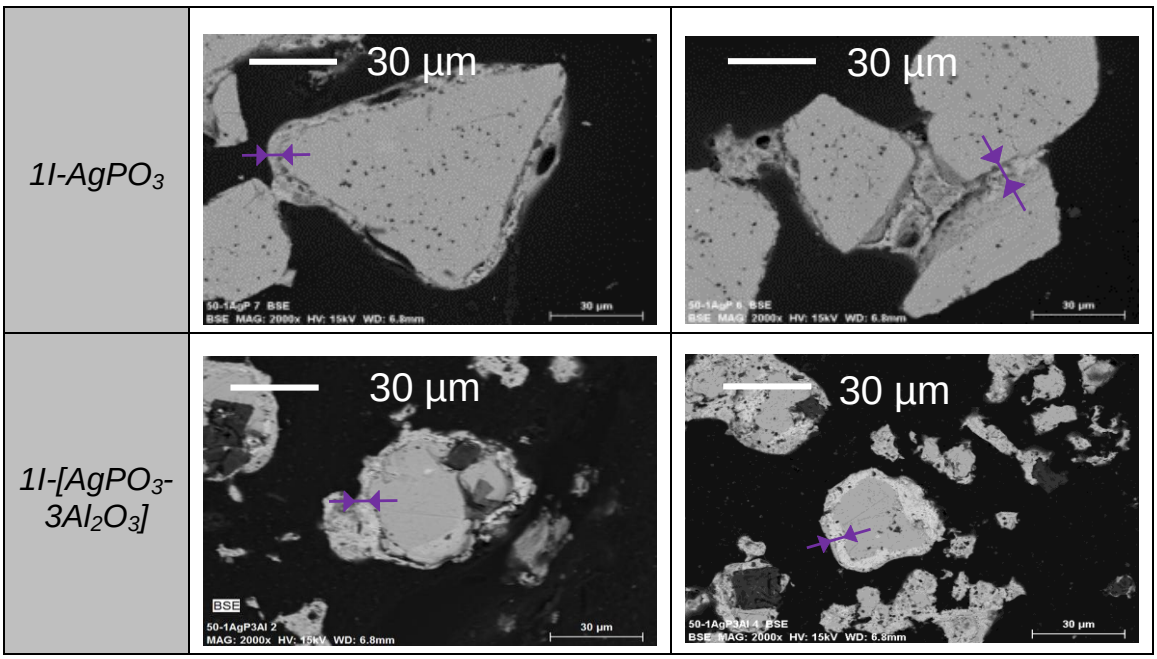



*Figure 81 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 1I-$AgPO_3$ (haut) et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).* ⟷ *: épaisseur altérée.*

Comme dans le cas du verre *1I-$AgPO_3$*, la pellicule d'altération qui se forme au cours de l'essai est essentiellement composée d'argent et d'iode comme le montre la recombinaison des cartographies élémentaires de rayons X sur la figure 82. Les mesures par EDXS montrent la présence plus importante de phosphore et d'oxygène dans la pellicule d'altération du verre*1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]* que dans celle du verre *1I-[$AgPO_3$]* (Tableau 44) ce qui laisserait penser à une plus grande quantité d'$Ag_4P_2O_7$ dans la couche d'altération du verre *1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]*. Sur la base des mesures par EDXS et en supposant que tout l'iode reprécipité est sous forme AgI, que tout l'aluminium est sous forme $Al(PO_3)_3$ et que le phosphore est réparti entre les phases $Ag_4P_2O_7$ et $Al(PO_3)_3$, il y aurait environ 66,2 % mass. d'AgI, 8,5 % mass. d'$Ag_4P_2O_7$, 0,7 % mass. d'$Al(PO_3)_3$ et 24,5 % mass. de la phase non identifiée en DRX dans la pellicule d'altération du verre *1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]*. Cette dernière serait composée d'argent et d'oxygène avec un rapport Ag/O d'environ 0,75. Ces résultats mettent en évidence que la phase qui reprécipite de façon majoritaire est l'iodure d'argent.

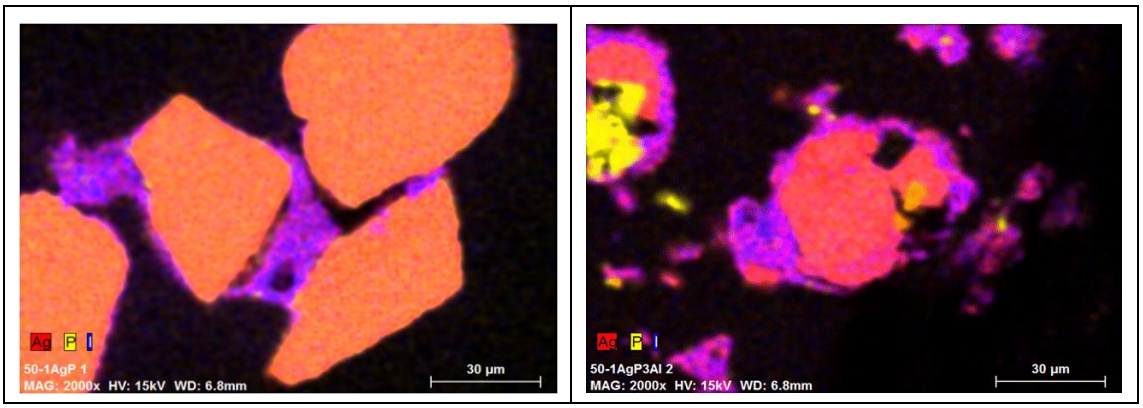



*Figure 82 : Cartographies EDXS (recombinaison de cartographies élémentaires) de sections polies de grains de verres altérés de composition 1I-$AgPO_3$ (gauche) et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (droite).*

*Tableau 44 : Compositions atomiques et massiques élémentaires de la pellicule d'altération pour les verres de composition 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]*

| | Pourcentage atomique élémentaire % at. | | | | | Pourcentage massique élémentaire (*pourcentage non normalisé*) % mass. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | P | Al | I | O | Ag (+/- 2) | P (+/- 1) | Al (+/- 0,1) | I (+/- 0,5) | O (+/- 1) |
| 1I-$AgPO_3$ | 48,0 | 0,8 | | 24,1 | 27,1 | 59,5 (*59,4*) | 0,3 (*0,3*) | | 35,2 (*35,1*) | 5,0 (*5,0*) |
| 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] | 43,0 | 2,9 | 0,2 | 23,0 | 31,0 | 57,0 (*55,7*) | 1,1 (*1,1*) | 0,1 (*0,1*) | 35,8 (*35,0*) | 6,1 (*6,0*) |

La figure 83 illustre l'évolution des pertes de masse normalisées sur la base du relâchement en phosphore, argent, iode et aluminium au cours du temps ainsi que l'évolution du pH.

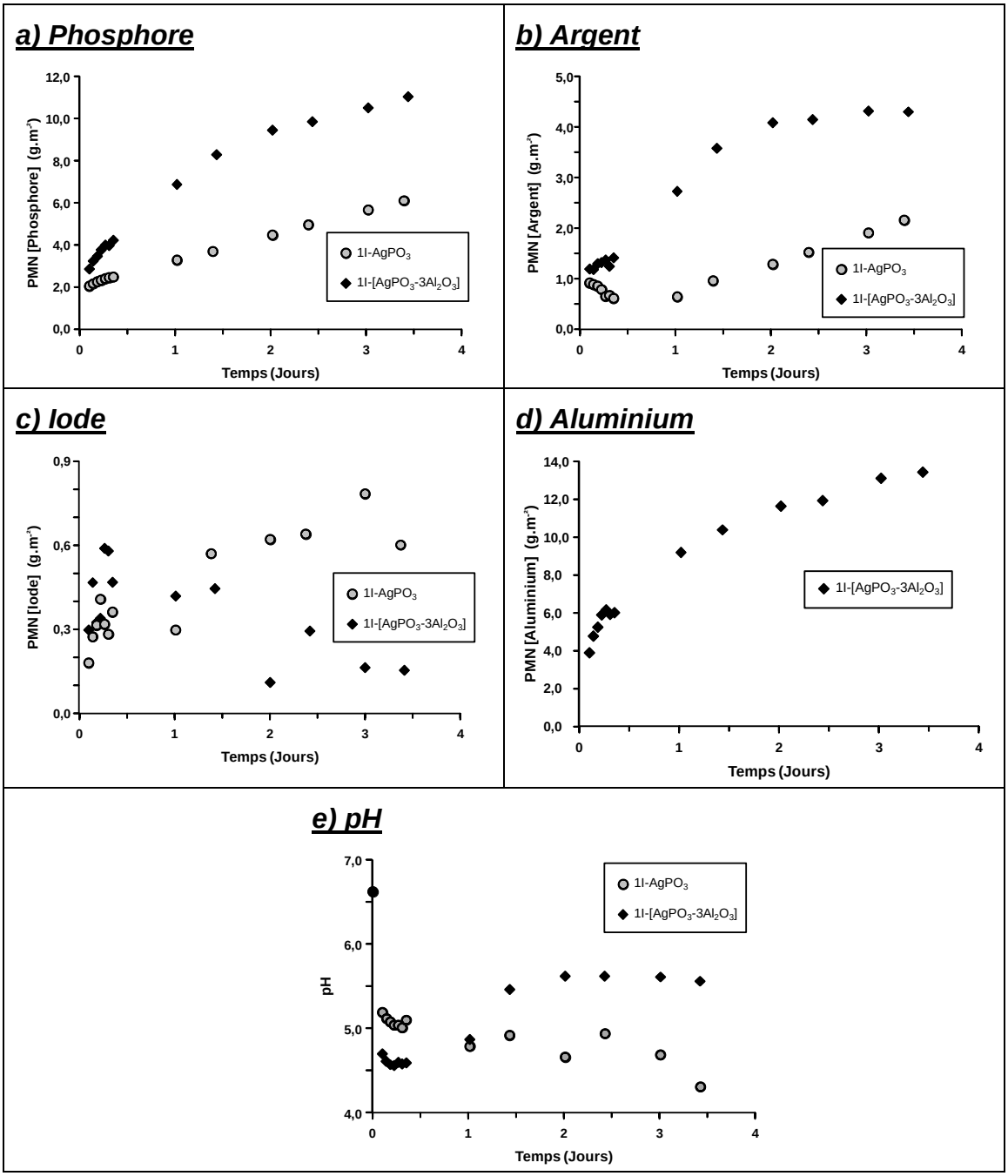



*Figure 83 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b),l'iode (c) et l'aluminium (d) ainsi que l'évolution au cours du temps du pH (e) pour les verres de composition 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] altérés en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

On observe une diminution de la vitesse du relâchement du phosphore à partir de 0,5 jours, ce qui est aussi l'échéance à partir de laquelle la vitesse de relâchement de l'aluminium diminue (Figure 83 a) à d)). Par conséquent, cela semble correspondre à l'échéance à partir de laquelle la phase secondaire $Al(PO_3)_3$ reprécipite en surface du verre.

La présence des cristaux de phosphate d'aluminium pour le verre *1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]* à l'issue de l'élaboration empêche de choisir le phosphore comme traceur de l'altération car ce dernier peut provenir aussi bien de la matrice vitreuse mais également des cristaux présent dans le verre initial. De ce fait, le comportement de l'argent avant apparition des phases secondaires a été apparenté au comportement

de la fraction vitreuse pour le calcul de la vitesse d'altération (On aurait théoriquement pu aussi choisir l'iode mais une meilleure précision sur le dosage de l'argent a guidé ce choix).

Comme pour le verre *1I-$AgPO_3$*, la vitesse de relâchement de l'argent en solution diminue dès les premières échéances. Ce ralentissement laisse présager la précipitation de phases cristallisées à base d'argent dès le début de l'altération. Par conséquent, on retiendra que la vitesse d'altération, déterminée sur la base de la première échéance, est vraisemblablement sous-estimée.

Cette vitesse initiale d'altération sur la base du relâchement en argent est de 15 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le verre *1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]* (contre 25 $g.m^{-2}.j^{-1}$ a minima pour le verre *1I-$AgPO_3$* sur la base du relâchement en phosphore). A titre de comparaison, sur la base du relâchement en phosphore, la vitesse d'altération du verre serait de 35 $g.m^{-2}.j^{-1}$. L'absence de congruence entre l'argent et le phosphore peut théoriquement s'interpréter par une dissolution préférentielle des cristallisations de phosphate d'aluminium présentes initialement dans le verre, ce qui entraînerait une surestimation de la vitesse d'altération déterminée sur la base du relâchement en phosphore. Cependant, comme pour le verre *1I-$AgPO_3$*, le ralentissement observé dès la première échéance de prélèvement sur le relâchement de l'argent, ne permet pas d'exclure la reprécipitation de phases à base d'argent avant la première échéance, ce qui entraînerait une sous-estimation de la vitesse d'altération sur la base du relâchement en argent. Il ne semble donc pas possible de pouvoir statuer sur un effet notable de la présence d'aluminium sur le comportement à l'altération dans les premiers instants ($V_0$) pour le verre de métaphosphate en raison de l'incertitude pesant sur la détermination de la vitesse d'altération du verre *1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]*, celui-ci s'altérant avec une valeur a minima de 15 $g.m^{-2}.j^{-1}$.

Concernant le pH (Figure 83 e)), celui-ci n'évolue pas de manière identique pour les deux compositions. On voit notamment que la présence d'aluminium dans le verre a pour effet de basifier le milieu entre le premier et le deuxième jour. Cette basification pourrait être due à la reprécipitation en surface de l'échantillon d'une phase de phosphate d'aluminium formée à partir de l'aluminium et du phosphore relâchés en solution, la consommation de phosphore en solution augmentant donc la valeur du pH de la solution.

***<u>Conclusion partielle</u>***

Dans les premiers instants de l'altération, l'apport d'aluminium dans la structure du verre de métaphosphate contenant 1 $g.cm^{-3}$ d'iode, n'a pas d'effet significatif quant à la rétention de l'iode (essentiellement pilotée par la reprécipitation d'iodure d'argent) et sur l'hydrolyse du réseau vitreux. Ceci est en accord avec l'étude structurale qui a montré que la quantité de liaisons P-O-Al à caractère « vitreux » est très faible pour cette composition.

### *1.2.2 Influence de l'incorporation d'iode sur le verre de composition $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*

#### a) <u>Propriétés thermiques</u>

L'effet de l'incorporation d'iode dans le verre de tripolyphosphate d'argent avec 0,9 % molaire en $Al_2O_3$ a été analysé pour un taux d'incorporation volumique en iode

variant de 0 à 1,2 g.cm$^{-3}$. Les thermogrammes DSC des compositions *xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (avec x compris entre 0 et 1,2 g.cm$^{-3}$) sont reportés sur la figure 84.

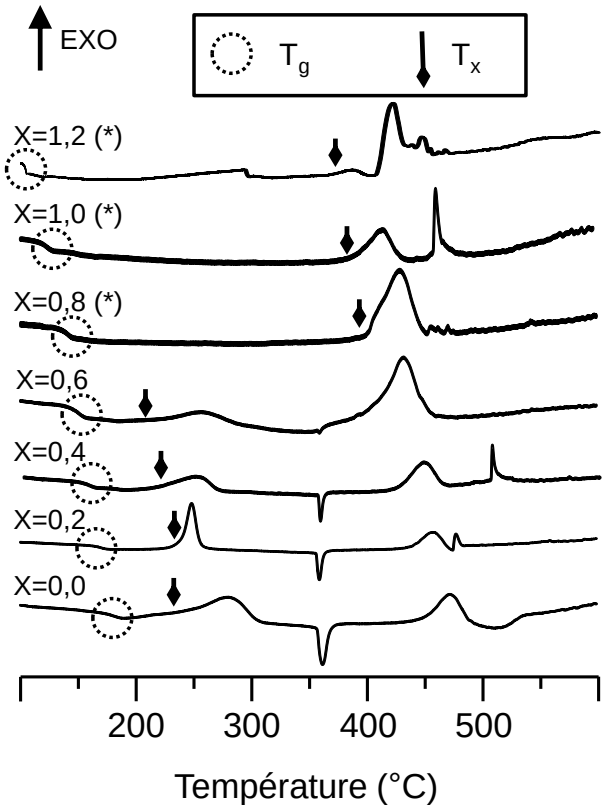



*Figure 84 : Thermogrammes DSC des verres de composition xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) où x est le taux volumique en iode incorporé (sous forme AgI) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

La figure 84 met en évidence une diminution progressive de la température de transition vitreuse ($T_g$) à mesure que la teneur en iode augmente.

On constate ensuite que la température de début de cristallisation diminue lorsque le taux en AgI augmente, et ceci jusqu'à une teneur de 0,6 g.cm$^{-3}$ d'iode, ce qui correspond à une diminution progressive de la quantité de cristaux d'$Ag_4P_2O_7$ formée. Ceci est perceptible sur l'évolution de la surface du pic de cristallisation vers 220-230°C mais surtout par le fait que le pic endothermique à 350°C caractéristique de la transition de phase d'$Ag_4P_2O_7$ diminue d'intensité.

A partir d'une teneur de 0,8 g.cm$^{-3}$, on observe la disparition du pic de cristallisation du pyrophosphate d'argent vers 250°C et de sa transition de phase autour de 360°C. Cette disparition se traduit par une augmentation brutale du rapport $(T_x-T_g)/T_x$ (Tableau 45), ce qui signifie qu'à 0,8 g.cm$^{-3}$ le verre devient plus stable thermiquement. On note que ce phénomène coïncide avec l'apparition d'aluminium en coordinence tétraédrique ($AlO_4$) associée à la formation en très faible quantité de cristallisations d'$AlPO_4$. Il est possible que bien qu'en faible quantité, l'aluminium réticule suffisamment le réseau vitreux pour inhiber la cristallisation.

*Tableau 45 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres de composition xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x= [0-1,2]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

| Taux en iode ($g.cm^{-3}$) | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 171 | 226 | 0,24 |
| 0,2 | 158 | 226 | 0,30 |
| 0,4 | 150 | 220 | 0,32 |
| 0,6 | 135 | 216 | 0,38 |
| 0,8 (*) | 128 | 373 | 0,66 |
| 1,0 (*) | 123 | 388 | 0,68 |
| 1,2 (*) | 100 | 385 | 0,74 |

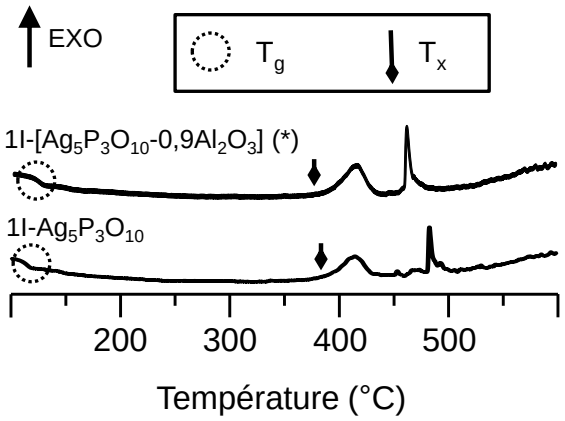



*Figure 85 : Thermogrammes DSC des verres 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] ; dans la nomenclature, 1I correspond à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

A titre comparatif, la figure 85 compare l'effet de l'aluminium dans un verre de tripolyphosphate contenant 1 $g.cm^{-3}$ d'iode. Dans le verre avec aluminium, la température de transition vitreuse est légèrement supérieure à celle du verre sans aluminium avec 118°C pour le verre sans aluminium (Tableau 40) contre 123°C pour le verre avec $Al_2O_3$ (Tableau 45). Rappelons que nous avons constaté (Chapitre IV § III.1.2.1) que, pour les verres de métaphosphate, la présence d'aluminium induit une baisse de $T_g$. En comparaison, le meilleur comportement du verre de tripolyphosphate en présence d'aluminium s'explique par une plus faible quantité de cristallisation formée lors de l'insertion d'AgI dans les verres à base d'*$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$*. En outre, en dépit du fait que la teneur en aluminium dans la fraction vitreuse soit similaire entre le verre de tripolyphosphate et le verre de métaphosphate, les cristallisations d'$AlPO_4$ n'altèrent que marginalement le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ de la fraction vitreuse par rapport au verre sans aluminium (à l'inverse de cristallisations de type $Al(PO_3)_3$). Ceci permet de continuer à voir un effet résiduel de la réticulation de l'aluminium dans le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (ce qui n'était pas le cas pour les verres de métaphosphate).

Le rapport $(T_x-T_g)/T_x$ (Tableau 46) reste constant, à environ 0,69, entre les verres avec et sans alumine. En présence d'iode, la formation de cristallisation, même en très faible quantité, inhibe l'effet de l'aluminium dans l'amélioration de la résistance à la dévitrification du verre de tripolyphosphate d'argent. A la différence des verres de métaphosphate, l'absence de variation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ dans le verre résiduel n'engendre pas d'effet négatif supplémentaire. Pour un taux d'incorporation volumique en iode de 1 g.cm$^{-3}$, la présence ou l'absence d'aluminium n'a donc pas d'effet significatif sur la tendance à la dévitrification du matériau.

*Tableau 46 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

| | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ | 118 | 385 | 0,69 |
| 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (*) | 123 | 388 | 0,68 |

### b) Durabilité chimique

Une étude sur la tenue à l'altération du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* a été effectuée afin de statuer sur l'impact de la réticulation par l'aluminium du réseau vitreux des tripolyphosphates d'argent avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode lors des premiers instants de l'altération. Les données obtenues pour le verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* seront rappelées au titre d'élément de comparaison.

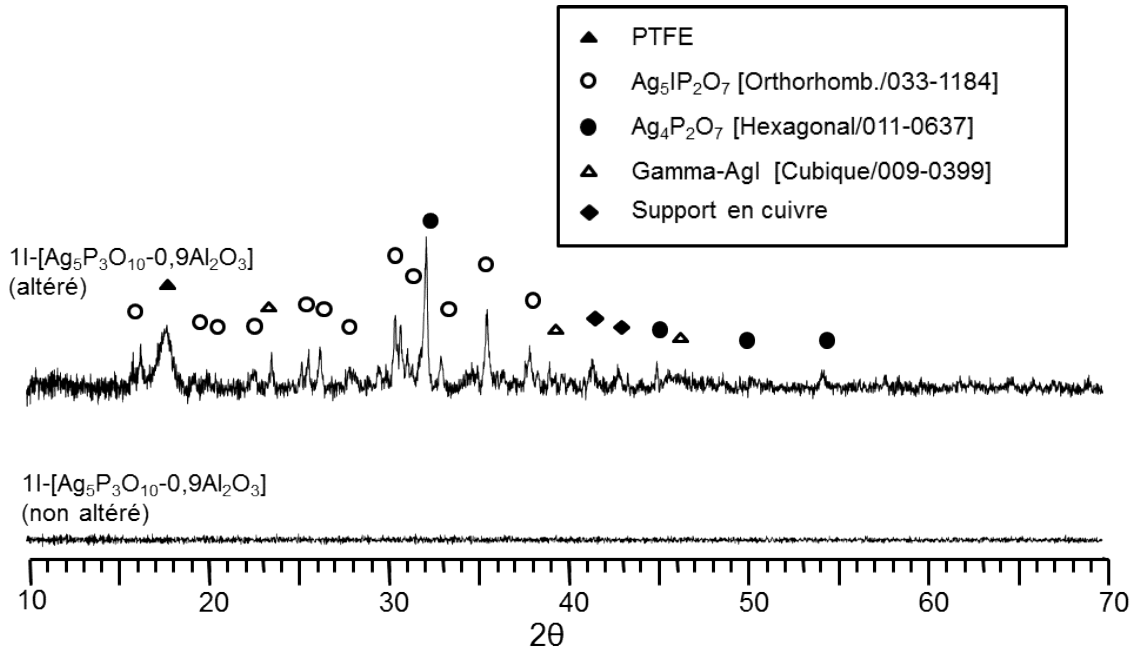



*Figure 86 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) de la poudre du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avant et après altération pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 cm$^{-1}$). PTFE : pollution provenant de l'érosion du réacteur de lixiviation.*

La figure 86 montre la nature des cristallisations formées lors de l'altération du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. Une phase mixte d'iodure d'argent et de phosphate d'argent

de composition $Ag_5IP_2O_7$ est observable sur le diffractogramme du verre altéré. Cette phase n'avait pas été détectée dans le cas du verre sans aluminium. De plus, comme dans le cas du verre sans aluminium, on observe des pics correspondant à une phase d'iodure d'argent (AgI, variété γ) mais également, en plus faible quantité, des pics attribuables au pyrophosphate d'argent ($Ag_4P_2O_7$).

La figure 87 illustre la caractérisation de sections polies des grains altérés. Les images en mode BSE montrent l'apparition d'une pellicule d'altération que le verre contienne ou pas d'aluminium. L'épaisseur de cette pellicule d'altération semble plus importante dans le cas du verre sans aluminium, bien qu'il soit difficile de déterminer son épaisseur avec précision en raison de d'un certain degré de discontinuité.

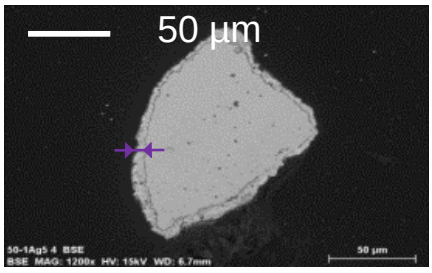
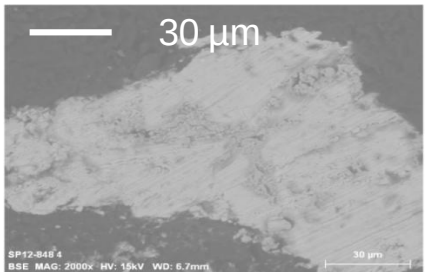
| | |
|---|---|
| *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* |   |
| *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* |   |

*Figure 87 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).* ⟷ *: épaisseur altérée.*

Cette discontinuité s'explique par la morphologie particulière des phases néoformées que l'on peut observer sur la figure 88. La surface des grains révèle en effet la présence de bâtonnets vraisemblablement caractéristiques de la phase cristalline mixte d'iodure et de phosphate d'argent $Ag_5IP_2O_7$.

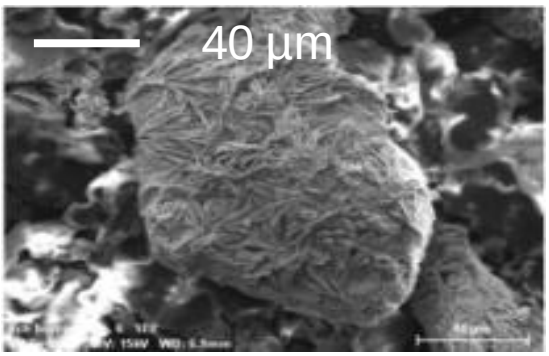



*Figure 88 : Image MEB en mode BSE d'un grain de poudre du verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] après altération.*

La figure 89 reporte l'évolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées sur la base du relâchement en phosphore, argent et aluminium (l'iode n'ayant pu être mesuré en solution [limite de détection à 5 ppm]) ainsi que l'évolution du pH. Comme précédemment, l'argent a été choisi pour définir la fin apparente du régime initial d'altération en raison de la présence de cristallisations de phosphate d'aluminium dans le verre initial. La diminution apparente de vitesse, sur la base du comportement de l'argent, semble être légèrement décalée dans le temps pour les verres avec aluminium. La même rupture de continuité est observée pour le phosphore. L'aluminium est par contre relâché de façon constante au cours de l'altération au-delà de la troisième échéance.

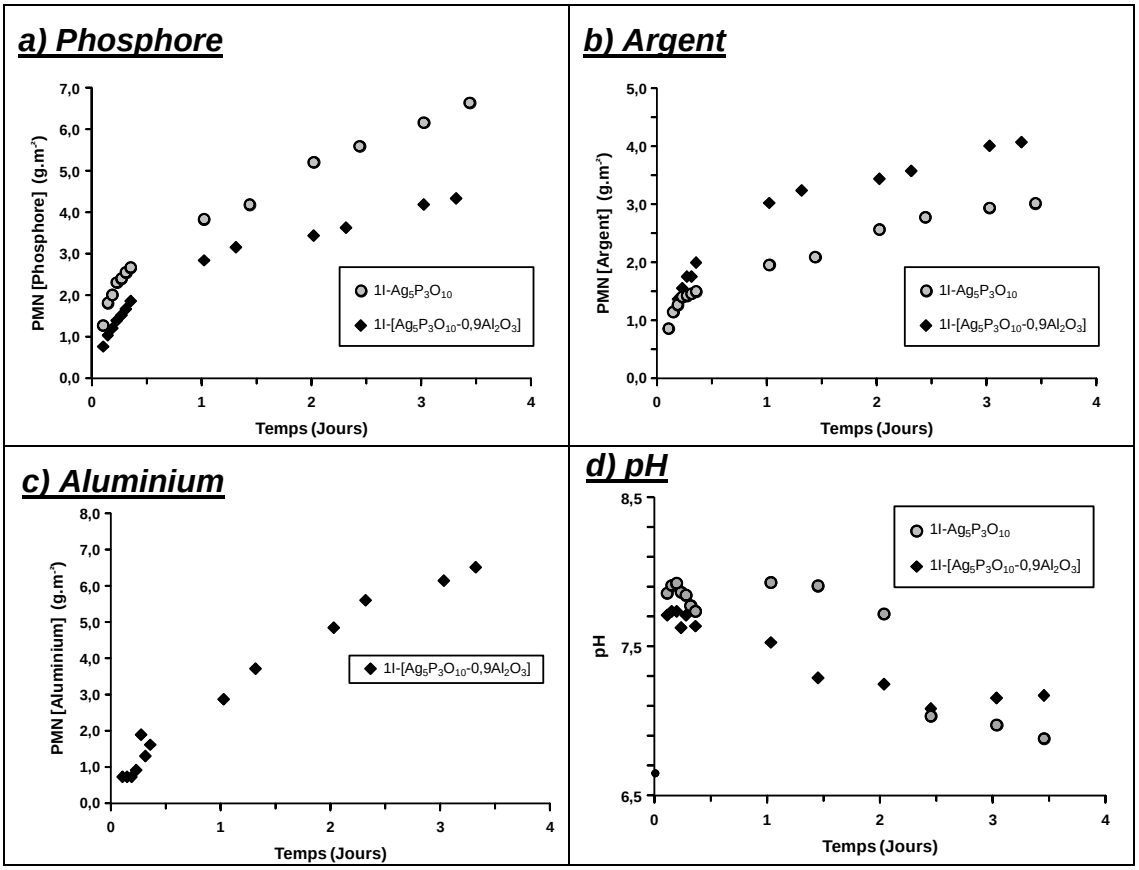



*Figure 89 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a),l'argent (b)et l'aluminium (c) ainsi que l'évolution du pH (c) pour les compositions 1I- $Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérées en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

Sur la base du relâchement en argent, la fin apparente du régime initial d'altération a été définie comme correspondant à la septième échéance (t = 8h) pour le verre avec aluminium (quatrième échéance de prélèvement (t = 5h) pour le verre sans aluminium). La vitesse initiale d'altération $V_0$ a été estimée à 6,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. Sur la base du relâchement en phosphore, une tendance analogue est observée avec une vitesse de 5,8 $g.m^{-2}.j^{-1}$. La congruence entre les vitesses de relâchement en phosphore et en argent dans le cas du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* implique que les cristallisations d'$AlPO_4$ n'influencent pas le relâchement du phosphore, ce qui pourrait s'expliquer par leur très faible proportion au sein du matériau. Rappelons que pour le verre 1I-$Ag_5P_3O_{10}$, une vitesse d'altération de 8,4 $g.m^{-2}.j^{-1}$ a été déterminée. Ces résultats mettent en évidence qu'il y a une très légère amélioration de la résistance du verre aux premiers instants de l'altération en présence d'aluminium.

Concernant le pH, on observe que le phénomène d'acidification attribué à l'hydrolyse du réseau vitreux se produit immédiatement pour le verre avec aluminium (quasiment dès le début de l'altération (Figure 89 d)).

Les résultats obtenus pour les vitesses initiales d'altération en eau pure à 50°C mettent en évidence qu'un verre ayant une structure dépolymérisée telle que le tripolyphosphate d'argent ($Ag_5P_3O_{10}$) semble plus résistant à l'altération qu'un verre ayant de plus longues chaînes de tétraèdres $PO_4^{3-}$ (*i.e.* verre très polymérisé) tel que le métaphosphate d'argent ($AgPO_3$). Pour cette raison, il a été choisi de poursuivre l'étude plus approfondie de la tenue à l'altération des matériaux de type tripolyphosphate. Par ailleurs, compte tenu du léger avantage apporté par la réticulation par l'aluminium, nous avons choisi d'étudier plus précisément les compositions élaborées à partir du verre $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$.

Sur la base de cette structure, nous avons étudié le rôle de l'influence de la teneur en iode sur le régime initial d'altération, ayant été démontré au cours de l'étude structurale qu'il existait une teneur en iode limite (0,8 g.cm$^{-3}$) pour laquelle le réseau phosphate accumulait trop de contraintes qui engendraient alors la formation de cristallisation de phosphate d'aluminium. En outre, afin de préciser le mécanisme d'altération, l'évolution de la vitesse initiale d'altération en fonction de la température a été mesurée. Pour cela, trois températures (respectivement, 30, 40 et 50°C) ont été testées.

Cette étude a aussi été complétée par une incursion à plus fort progrès d'altération pour définir le comportement à long terme de ces matériaux. Des tests d'altération à plus fort S/V, conditions favorables à l'atteinte de conditions de saturation, ont donc été réalisés. Pour ce faire, deux milieux d'altération (eau pure et eau représentative du milieu géologique de stockage, ci-après dénommée eau de Bure) ont été retenus.

## A. Etude de l'influence du taux en iode sur l'altération initiale d'un réseau vitreux $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$

Une étude de l'altération en eau pure, en mode statique, à 50°C du verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (teneur en iode de 0,4 g.cm$^{-3}$) a été réalisée. Signalons que les données relatives au verre de composition *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (teneur en iode de 1 g.cm$^{-3}$) seront rappelées pour faciliter la comparaison.

Cette étude vise à préciser l'influence du taux en iode sur le comportement du verre. Pour cela, le choix a été fait d'étudier le cas correspondant à une teneur de 0,4 g.cm$^{-3}$ et de le comparer au comportement du verre à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode présenté du paragraphe précédent.

Préalablement à l'étude, nous noterons que contrairement aux lots de verres de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* décrits dans le chapitre III, pour lesquels aucune cristallisation n'était présente, il s'avère que le verre utilisé ici pour l'étude de la tenue à l'altération s'est avéré en partie cristallisé avec la présence de cristallisations d'$AlPO_4$ à l'échelle microscopique. Cette cristallisation est due à une

plus grande quantité de verre élaborée (60 grammes au lieu de 5 grammes usuellement) qui a de ce fait entraîné un refroidissement du verre à cœur plus lent favorisant les phénomènes de cristallisation. Cet effet de cristallisation reste toutefois limité et n'induit pas en particulier de signal associé sur les diffractogrammes de rayons X (Figure 90).

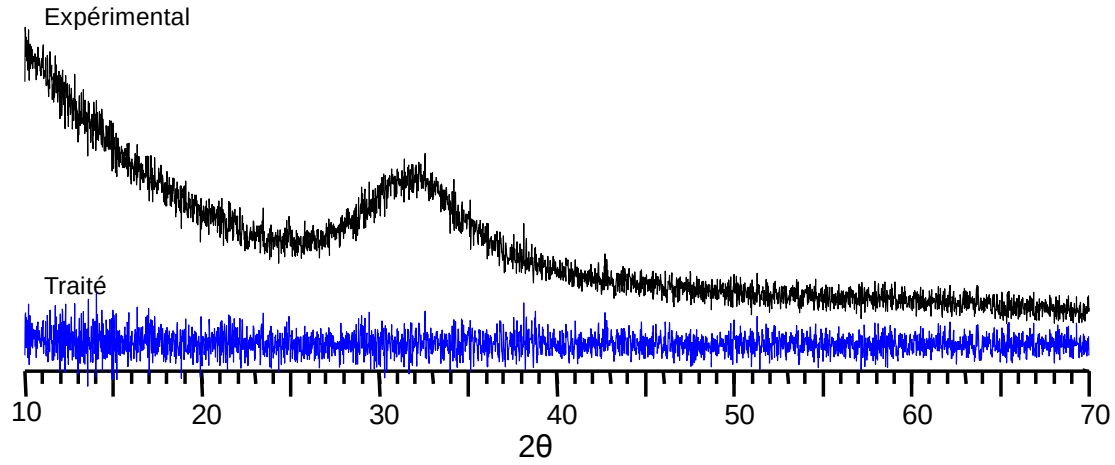



*Figure 90 : Diffractogramme des poudres de verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avant altération. Le signal du verre homogène a été soustrait pour obtenir le diffractogramme traité.*

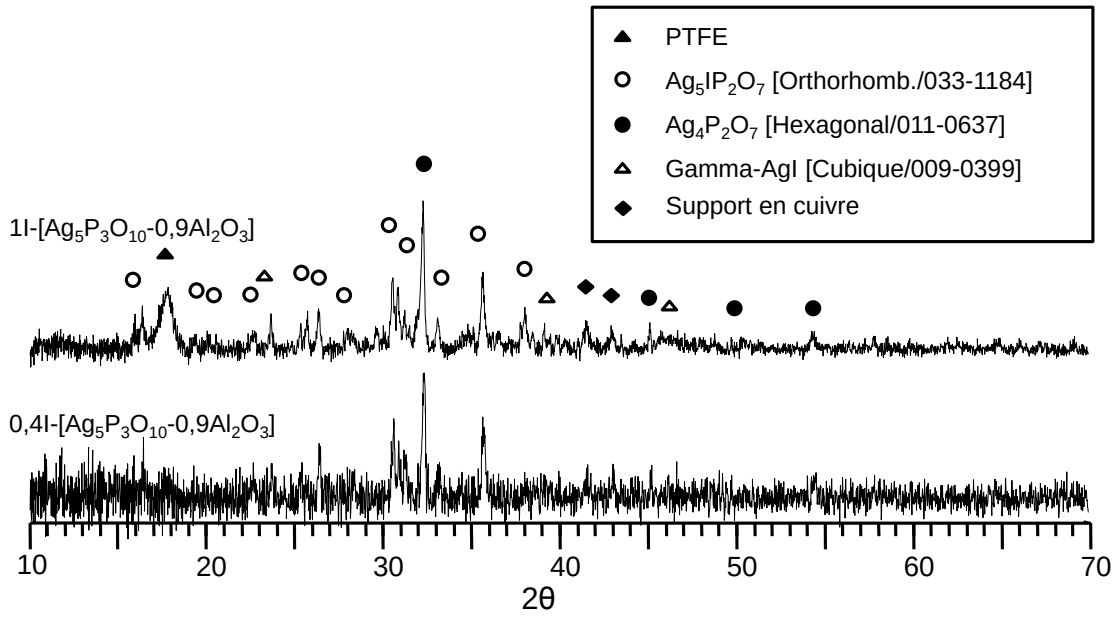



*Figure 91 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) des poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérées pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$) ; PTFE : pollution provenant de l'érosion du réacteur de lixiviation.*

La figure 91 reporte les cristallisations formées lors de l'altération en eau pure à 50°C. Il ne semble pas y avoir de différence notable quant à la nature ou aux proportions des phases cristallisées formées en fonction de la teneur en iode. Les mêmes trois phases sont retrouvées : AgI (variété γ), $Ag_4P_2O_7$ et $Ag_5IP_2O_7$.

La figure 92 montre des sections polies des grains altérées pendant 6 jours en eau pure à 50°C. Les images en mode BSE, montrent que, quelle que soit la teneur en iode les grains présentent une pellicule d'altération. Cependant à faible teneur en iode, la pellicule d'altération semble plus cohésive. Rappelons que cette pellicule était difficilement observable dans le cas d'une section polie de grains du verre de composition *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* après altération. En dépit de cette apparente meilleure adhésion au grain, elle semble également plus poreuse que les pellicules observées pour les verres ne contenant pas d'aluminium (*1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*). Ceci pourrait être relié à la forme en bâtonnets adoptée par la phase $Ag_5IP_2O_7$ qui induit une plus faible compacité.

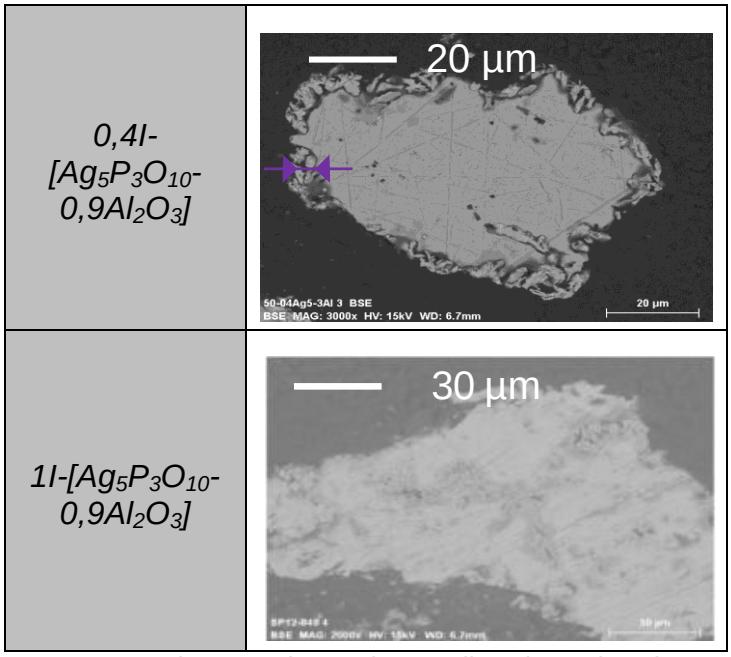



*Figure 92 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).* ⟷ *: épaisseur altérée.*

La pellicule d'altération du verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*, analysée par cartographie élémentaire de rayons X, contient essentiellement de l'argent et de l'iode (Figure 93). Des mesures par EDXS de la pellicule d'altération ont également été effectuées mais compte tenu de la porosité de la pellicule, les résultats ne sont pas exploitables (mauvais bouclage des analyses).

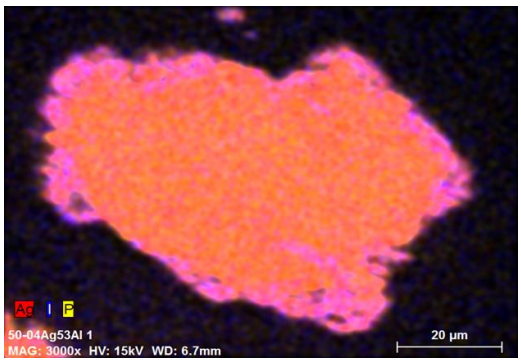



*Figure 93 : Recombinaison de cartographies élémentaires de rayons X d'une section polie d'un grain de verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

La figure 94 montre l'évolution au cours du temps des pertes de masse normalisées sur la base du relâchement en phosphore, argent et aluminium ainsi que l'évolution du pH. Le comportement du phosphore, visible sur la Figure 94 a) est identique quelle que soit la teneur en iode.

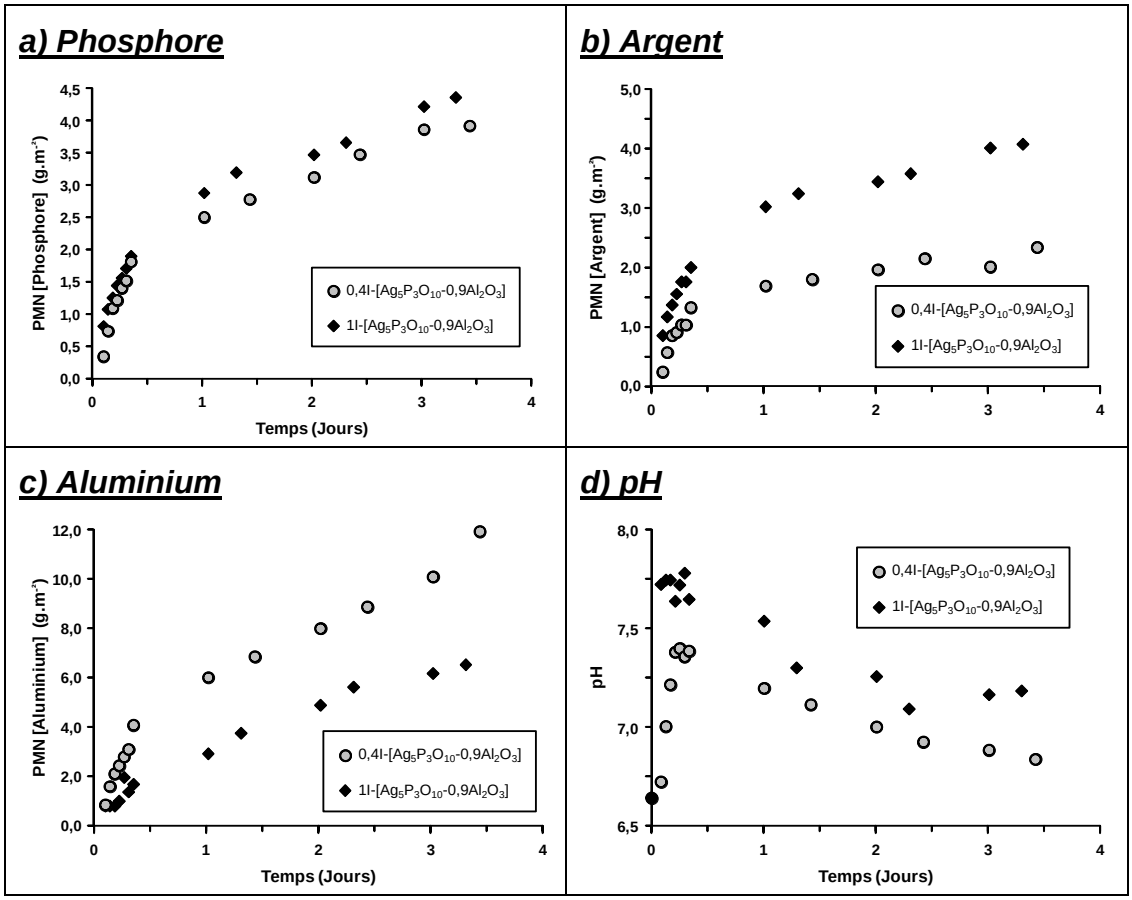



*Figure 94 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) ainsi que l'évolution au cours du temps du pH (c) pour les verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérés en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

Dans le cas de l'argent, il semble que le relâchement global soit plus faible à faible teneur en iode (Figure 94 b)). En revanche, pour l'aluminium, le relâchement semble plus important pour le verre à faible taux en iode (Figure 94 c)). Ceci pourrait être dû

à une proportion d'aluminium en coordinence tétraédrique plus importante que prévu à l'origine dans le verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (cf. Chapitre III § III.2.2.2.).

Sur la base du relâchement en argent, élément présent dans toutes les phases reprécipitées identifiées, la durée du régime initial d'altération, correspondant au temps s'écoulant entre le début de l'expérience et l'échéance à partir de laquelle une chute de la vitesse est observée, a été estimée. Cette durée équivaut à 8 heures quelle que soit la teneur en iode. La vitesse initiale d'altération a donc été calculée sur l'intervalle 0-0,3 jours, sur la base du relâchement en argent(le phosphore ne peut être rigoureusement utilisé du fait de l'existence de cristallisations de phosphate d'aluminium). La vitesse initiale d'altération, $V_0$, équivaut à 4 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*, valeur inférieure à celle du verre à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode (6 $g.m^{-2}.j^{-1}$). Signalons que sur la base du relâchement en phosphore, la vitesse d'altération s'établirait à 5,5 $g.m^{-2}.j^{-1}$ et 5,8 $g.m^{-2}.j^{-1}$ respectivement pour les verres *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* et *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. L'absence de congruence entre le phosphore et l'argent pour le verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* pourrait être liée à une plus forte proportion de phases cristallisées d'$AlPO_4$ (0,2 % massique de l'échantillon contre 0,1 % massique pour le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* sur la base des quantifications réalisées à partir des spectres RMN) : leur solubilisation serait activée par une acidification plus importante du milieu qui générerait en retour un accroissement relatif du relâchement en phosphore et une surestimation de la vitesse d'altération sur la base de cet élément. La mise en évidence expérimentale de la sensibilité de l'altération des phases cristallisées de phosphate d'aluminium aux conditions de pH sera notamment détaillée lors des essais à long terme (cf. Chapitre IV § III.1.2.2.D.1.). Signalons également que la bibliographie atteste du fait que la dissolution d'$AlPO_4$ est facilitée par des valeurs de pH faibles [*LOB 98*].

Le pH, quant à lui, a une évolution similaire pour les deux compositions, à ceci près que le phénomène de basification, correspondant à l'échange $H^+/Ag^+$ semble plus important pour le verre ayant la plus forte teneur en iode. Ceci pourrait s'expliquer par la plus grande proportion en argent dans la structure à savoir 29,9 % at. pour le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* contre 28,7 % at. pour le verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (Figure 94 d)). Il en résulte une valeur de pH systématiquement plus faible pour le verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*.

***Conclusion partielle***

Aux premiers instants de l'altération, la diminution du taux en iode au sein de la structure de tripolyphosphate réticulée par l'aluminium semble engendrer une légère amélioration de la durabilité initiale (passage d'une vitesse de 6,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour 1 $g.cm^{-3}$ d'iode à 4,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour 0,4 $g.cm^{-3}$ d'iode). Il est toutefois difficile de relier cette évolution à une modification des caractéristiques structurales du matériau en fonction de la teneur en iode, notamment en raison d'une microstructure différente pour le verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* de celle attendue.

## B. Etude de l'influence de la température sur la tenue à l'altération des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]

Afin de préciser le mécanisme de l'altération des verres de tripolyphosphate, nous avons étudié l'influence de la température sur le régime initial d'altération.

La figure 95 montre la nature des cristallisations formées lors de l'altération des verres de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* et *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* en eau pure à 30, 40 et 50°C.

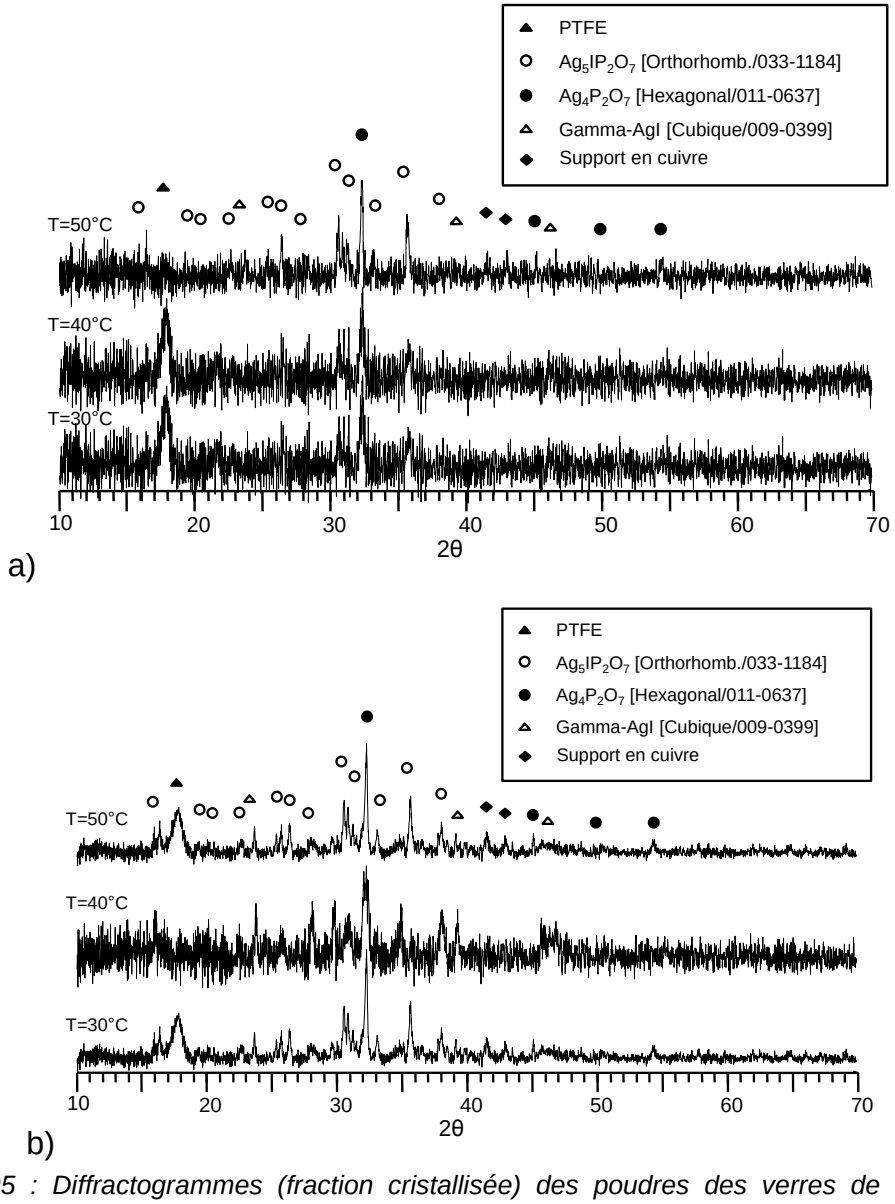
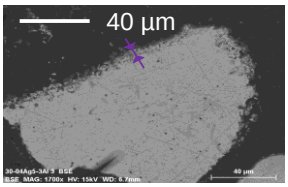
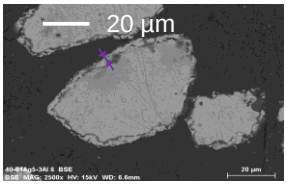
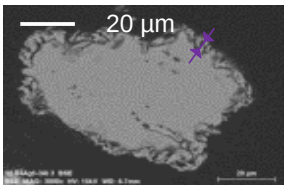
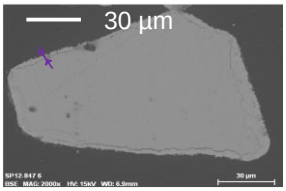
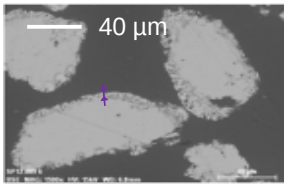
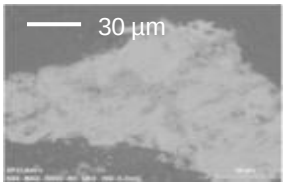



*Figure 95 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) des poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (a) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (b) altérées en eau pure pendant 6 jours à 30, 40 et 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

Quelle que soit la composition ou la température, trois phases cristallisées sont observables sur les diffractogrammes : AgI (variété gamma), $Ag_4P_2O_7$ et $Ag_5IP_2O_7$. Le Tableau 47 reporte la caractérisation par MEB de sections polies des grains après

altération pour les verres de compositions *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* et *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. Les images en mode BSE montrent que, quelle que soit la composition, à l'issue des 6 jours d'altération, les grains présentent une pellicule d'altération. L'épaisseur de la pellicule d'altération augmente très légèrement en fonction de la température d'environ 5 µm pour 30°C à 8 µm à 50°C. A l'exception du verre de composition *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* altéré à 50°C, les pellicules présentent une adhésivité au grain et une porosité qui semble s'accentuer avec la température d'altération. Ce phénomène pourrait résulter de phénomènes de croissance cristalline des phases néoformées.

*Tableau 47 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 30, 40 et 50°C (de gauche à droite) (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).* ⟷ *: épaisseur altérée.*

| | *30°C* | *40°C* | *50°C* |
|---|---|---|---|
| *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* |  |  |  |
| *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* |  |  |  |

La figure 96 reporte l'évolution des pertes de masse normalisées sur la base du relâchement en phosphore, argent et aluminium ainsi que l'évolution du pH en fonction de la température au cours du temps. L'iode n'a pas pu être mesuré compte tenu de sa faible quantité en solution (limite de détection à 5 ppm).

Aux premiers instants de l'altération (t < 0,5 jours), quel que soit le taux en iode dans le verre, on observe peu de variation des pertes de masse normalisées (PMN) en fonction de la température. En revanche, l'évolution du pH fait bien apparaître une dépendance à la température : la solution est plus acide lorsque la température augmente avec, au premier jour, un écart entre une altération à 30°C et 50°C allant jusqu'à 1,5 unités de pH (Figure 96 (g et h)).

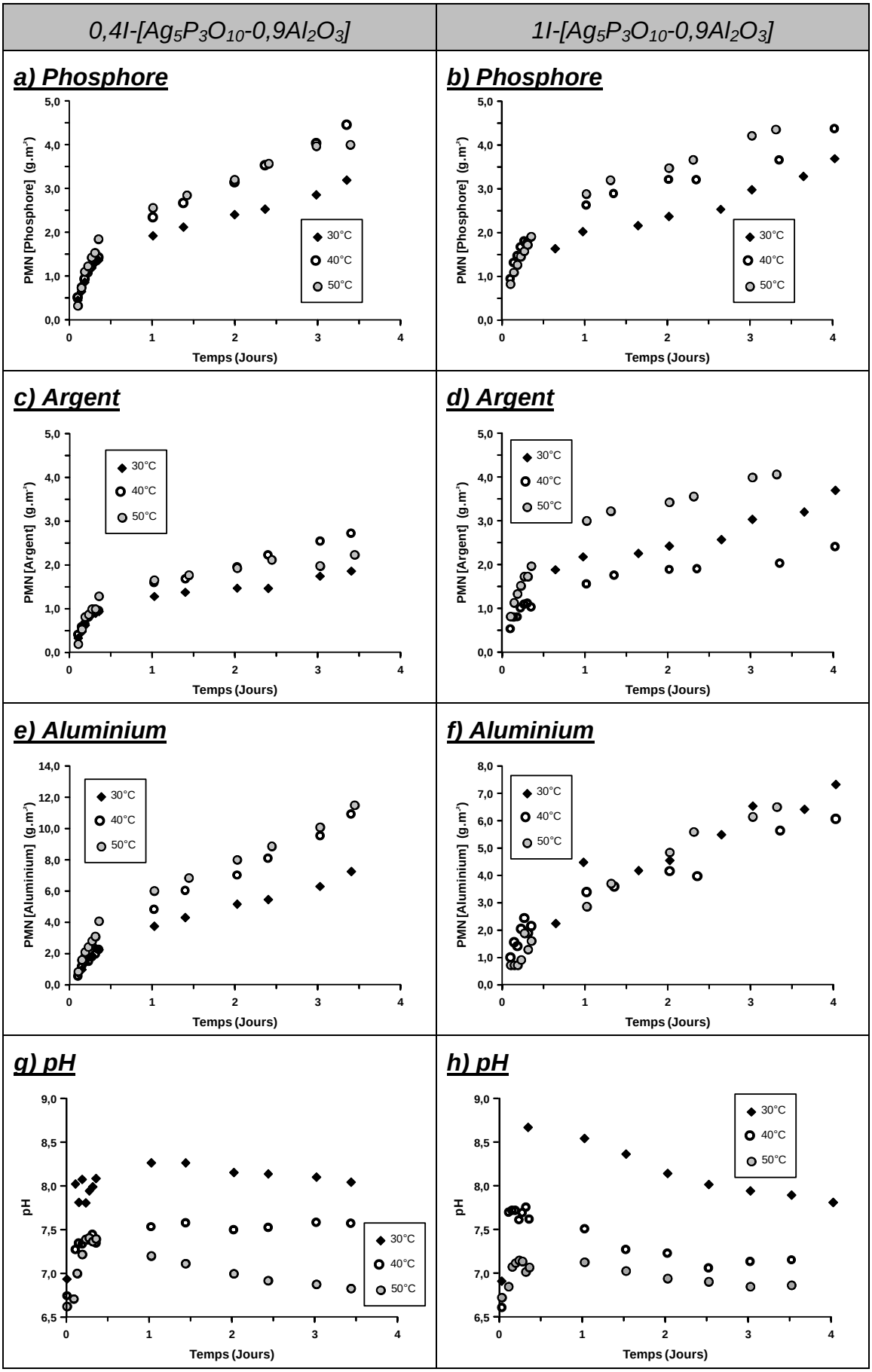



*Figure 96 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a, b), l'argent (c, d), l'aluminium (e, f) et évolution au cours du temps du pH (g, h) pour les verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (gauche) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (droite) altérés en eau pure à 30, 40 et 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

Pour chaque température, la vitesse initiale d'altération $V_0$ a été calculée sur la base du relâchement en argent à l'échéance de 0,5 jours. Ces vitesses, reportées dans le tableau 48 varient peu en fonction de la température (rappelons que l'incertitude est de l'ordre de10 %).

*Tableau 48 : Vitesse initiale d'altération ($V_0$) des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 30, 40 et 50°C (de gauche à droite) (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

| | Vitesse initiale d'altération ($V_0$) ($g.m^{-2}.j^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|
| | *30°C* | *40°C* | *50°C* |
| *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* | 3,6 | 3,9 | 4,0 |
| *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* | 3,1 | 4,5 | 6,0 |

A partir des vitesses d'altération mesurées à chaque température, les énergies d'activation ($E_a$) ont été déduites selon la loi d'Arrhenius :

$$E_a = R \times \frac{lnV_1 - lnV_2}{1\ T_2 - 1\ T_1}$$

- $E_a$, énergie d'activation en $J.mol^{-1}$
- R = 8,314472 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
- $T_1$ et $T_2$, températures des essais en degré Kelvin
- $V_1$ et $V_2$, vitesses initiales d'altération sur la base du relâchement en argent à $T_1$ et $T_2$

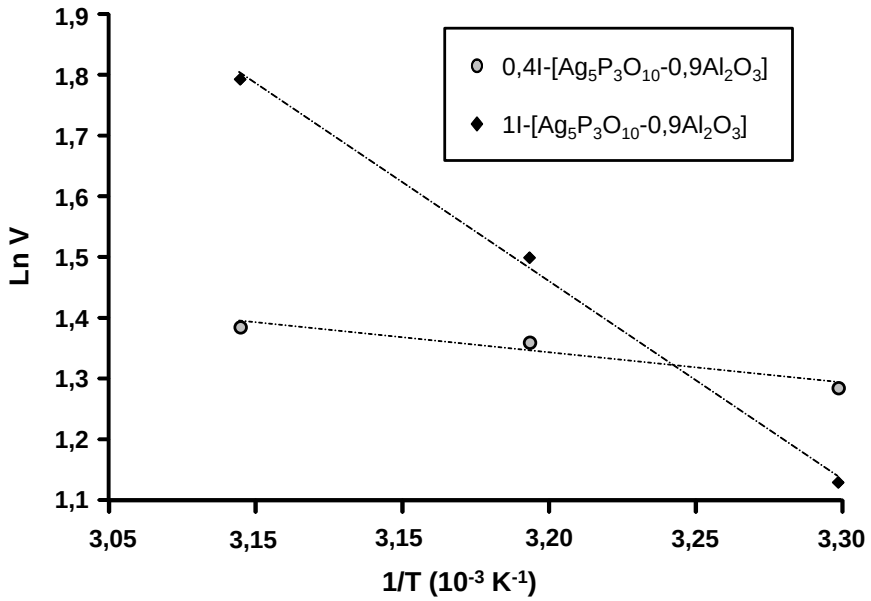



*Figure 97 : Graphique d'Arrhenius illustrant l'évolution du logarithme de la vitesse initiale d'altération en fonction de l'inverse de la température..*

Pour les compositions *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* et *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*, les énergies d'activation apparentes de dissolution ($E_a$), déduites de la figure 97, sont respectivement de 4,1 $kJ.mol^{-1}$ et 26,9 $kJ.mol^{-1}$. Ces faibles valeurs indiquent que la

température n'a que peu d'influence sur l'altération du verre en régime d'altération initial. L'énergie d'activation de l'altération étant de l'ordre de 10 kJ.mol$^{-1}$, nous sommes essentiellement en présence d'un mécanisme gouverné par la diffusion et ceci quel que soit le taux en iode dans le verre [*VID 10*]. On note que l'énergie d'activation augmente avec la teneur en iode du matériau, sans pouvoir expliquer cette évolution à ce stade de notre travail.

## C. Etude de l'influence du rapport surface sur volume (S/V) sur la tenue à l'altération du verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]

Dans cette partie, on s'est attaché à décrire l'évolution du verre de composition *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* à plus fort progrès d'altération en eau pure à 50°C. Pour cela, un rapport surface altérée (S) sur volume de solution (V) de 80 cm$^{-1}$ a été utilisé. L'augmentation du rapport S/V a principalement pour but d'augmenter la quantité d'éléments relâchée en solution et de ce fait augmenter la cinétique d'altération pour atteindre plus rapidement le régime résiduel d'altération si celui-ci existe.

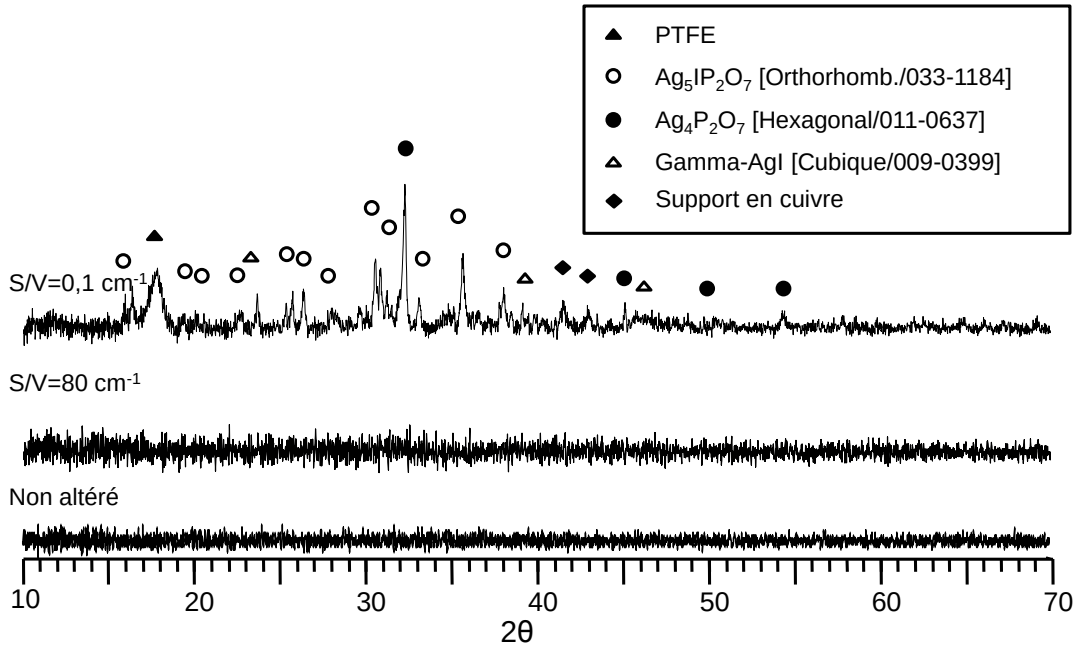



*Figure 98 : Diffractogrammes (fraction cristallisée le cas échéant) du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] non altéré et altéré en eau pure à 50°C avec un rapport surface de verre (S) sur volume de solution (V) de 80 et 0,1 cm$^{-1}$.*

La figure 98 compare les diffractogrammes du verre non altéré avec ceux du verre altéré à 0,1 et 80 cm$^{-1}$. A la différence de ce qui a été présenté précédemment pour un rapport S/V de 0,1 cm$^{-1}$, aucune cristallisation n'est observée pour un rapport S/V de 80 cm$^{-1}$.

Parallèlement, dans ces conditions, on observe une diminution très importante du pH (Figure 99) qui se stabilise vers 2,5. Dans ce domaine de pH, selon la valeur du potentiel, les formes d'équilibre de l'iode en solution sont l'iodure, $I^-$, et, éventuellement la forme moléculaire $I_2$ (Figure 100). Cette dernière est en équilibre avec une pression partielle de vapeur, ce qui peut conduire à un épuisement de la solution en iode par déplacement d'équilibre (c'est le principe utilisé industriellement

pour épuiser les solutions de dissolution des combustibles usés, la vapeur d'eau servant de vecteur de transport pour appauvrir le ciel gazeux en iode au-dessus du réacteur de dissolution). Les conditions de notre test d'altération pourraient donc être défavorables à une reprécipitation de phases contenant de l'iode, ce qui expliquerait les observations réalisées en DRX.

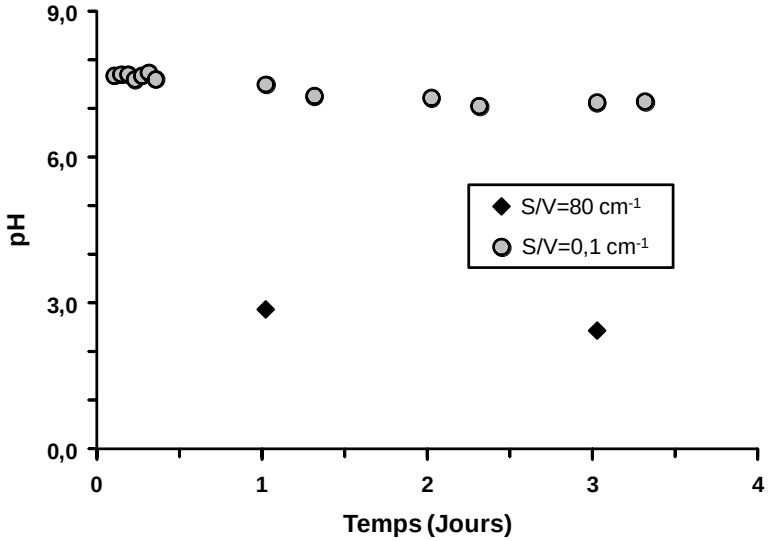



*Figure 99 : Evolution du pH au cours du temps pour le verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure à 50°C pour des rapports surface de verre (S) sur volume de solution (V) de 0,1 $cm^{-1}$ et 80 $cm^{-1}$.*

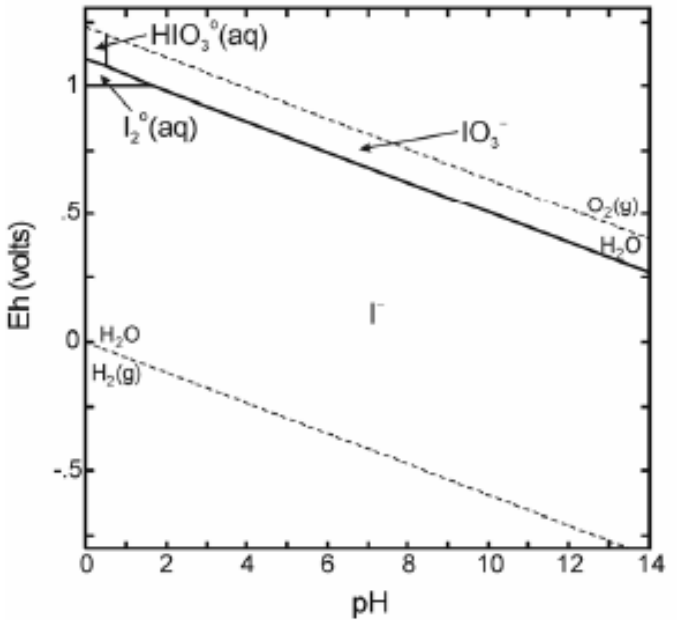



*Figure 100 : Diagramme potentiel-pH de l'iode et de l'eau calculé à 25°C pour une concentration en iode dissout de $10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ [UM 04]*

La figure 101 illustre l'évolution au cours du temps des pertes de masses normalisées sur la base du relâchement en solution du phosphore (a), de l'argent (b) et de l'aluminium (c) au cours du temps en fonction du rapport S/V.

La vitesse initiale d'altération ($V_0$) correspond à la vitesse maximale d'altération, c'est à dire à la vitesse déterminée à faible S/V. La vitesse d'altération déterminée ici à

plus fort S/V sera notée $V_{fsv}$. En cas d'existence d'un régime d'altération résiduel consécutif à une passivation du matériau $V_{fsv}<V_0$.

En revanche, si l'altération du matériau se déroule avec la même cinétique que lors du régime initial (faible S/V) (i.e. absence de passivation), il devrait exister un rapport 800 entre les pertes de masse normalisées entre les deux S/V et donc entre $V_{fsv}$ et $V_0$. Pour cela, il faut et il suffit que cette condition soit vérifiée pour un seul élément. Nos résultats montrent que pour le phosphore et l'aluminium, le rapport de perte de masse est inférieur à 800. On notera que, pour ce calcul, une extrapolation des données relatives au rapport S/V de 0,1 $cm^{-1}$, correspondant au régime initial d'altération, est nécessaire (droite en pointillés sur la figure 101), notamment pour extraire les pertes de masse normalisées à 1 et 3 jours. En revanche, pour l'argent, le rapport de perte de masse normalisée entre les deux S/V est très proche de 800.

A brève échéance (1 – 3 jours), il ne semble donc pas exister de ralentissement de la vitesse d'altération et donc de régime d'altération résiduel. En considérant une vitesse de 6 $g.m^{-2}.j^{-1}$ dans les premiers instants, soit une épaisseur altérée d'environ 1 µm par jour (en considérant une densité d'environ 5,7), et compte tenu d'une taille moyenne de grains de 30 µm pour les tests d'altération à fort S/V, on obtiendrait une pénétration de l'eau au cœur du matériau au bout d'environ 15 jours. On peut donc raisonnablement conclure à l'inexistence d'un régime résiduel jusqu'à pénétration de l'eau au cœur des grains.

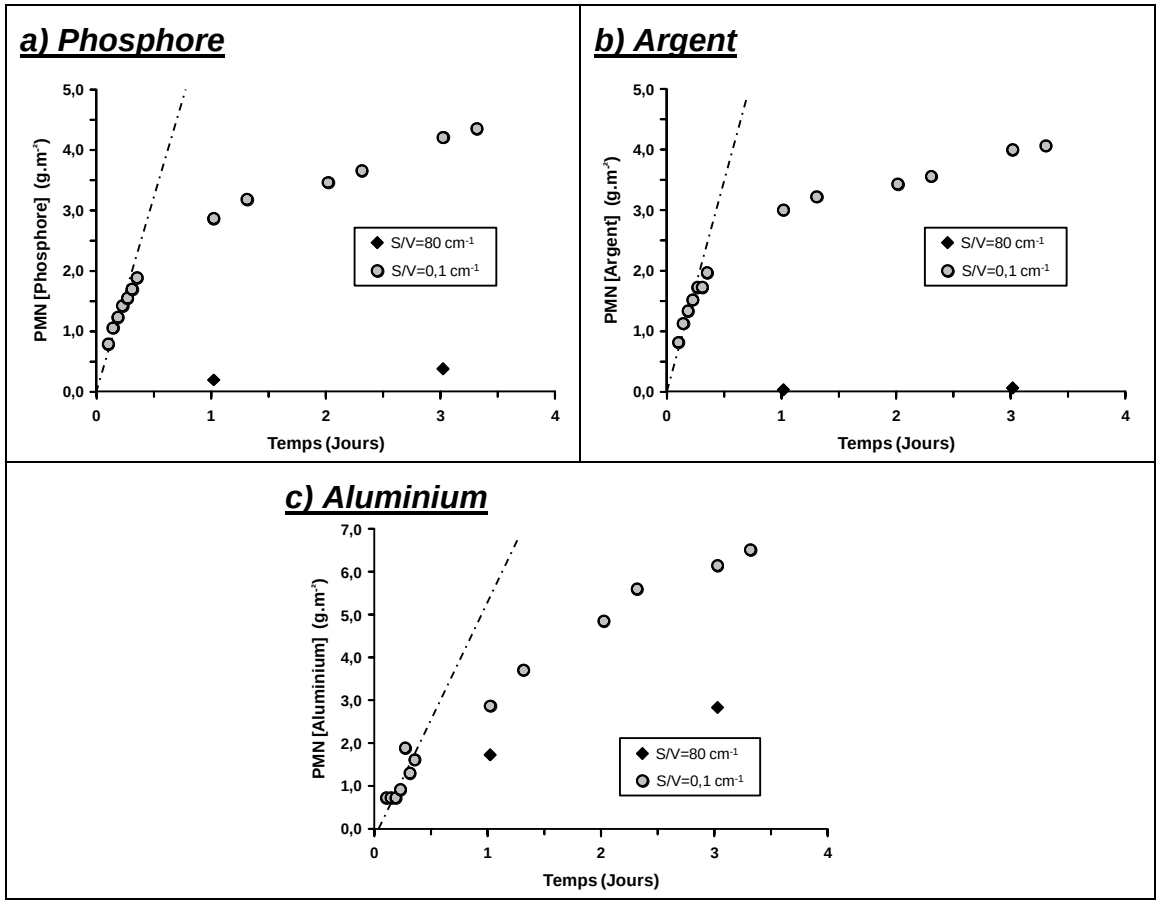



*Figure 101 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) pour le verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure à 50°C pour des rapports surface de verre (S) sur volume de solution (V) de 0,1 $cm^{-1}$ et 80 $cm^{-1}$ ; les droites en pointillés correspondent à l'extrapolation des relâchements dans le régime initial d'altération.*

## D. Etude de l'influence du milieu sur la tenue à l'altération des verres 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]

### 1) Verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]

Une étude sur l'altération du verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* à 50°C sur 60 jours en eau pure et en eau de Bure, en mode statique et pour un rapport S/V de 80 $cm^{-1}$, a été effectuée afin d'étudier l'impact du milieu d'altération sur le comportement à long terme. L'eau de Bure correspond à l'eau représentative du site de stockage en couches géologiques profondes des colis de déchets de haute activité. Sa composition est présentée dans le tableau 49. Les conditions opératoires sont une altération à 50°C, durant 60 jours avec un rapport S/V de 80 $cm^{-1}$ afin de pouvoir discerner les phénomènes propres à l'altération à long terme. Les conditions opératoires sont détaillées plus précisément dans l'annexe VIII.

*Tableau 49 : Tableau de composition de l'eau de Bure*

| Elément | S | Na | Ca | Mg | Cl | K | Sr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentration ($mg.L^{-1}$) | 1357 | 972 | 401 | 96,5 | 53,1 | 40,5 | 22,1 |

Rappelons que compte tenu d'une forte sensibilité à la cristallisation du verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*, les lots utilisés pour les tests d'altération contiennent des cristaux d'$AlPO_4$ qui représentent environ 0,2 % massique du verre mais près de 23 % de l'aluminium préalablement incorporé dans la composition. Cette cristallisation est essentiellement due à la réalisation d'une quantité importante de verre pour les tests (environ 60 grammes) malgré un refroidissement rapide réalisé entre deux plaques de laiton.

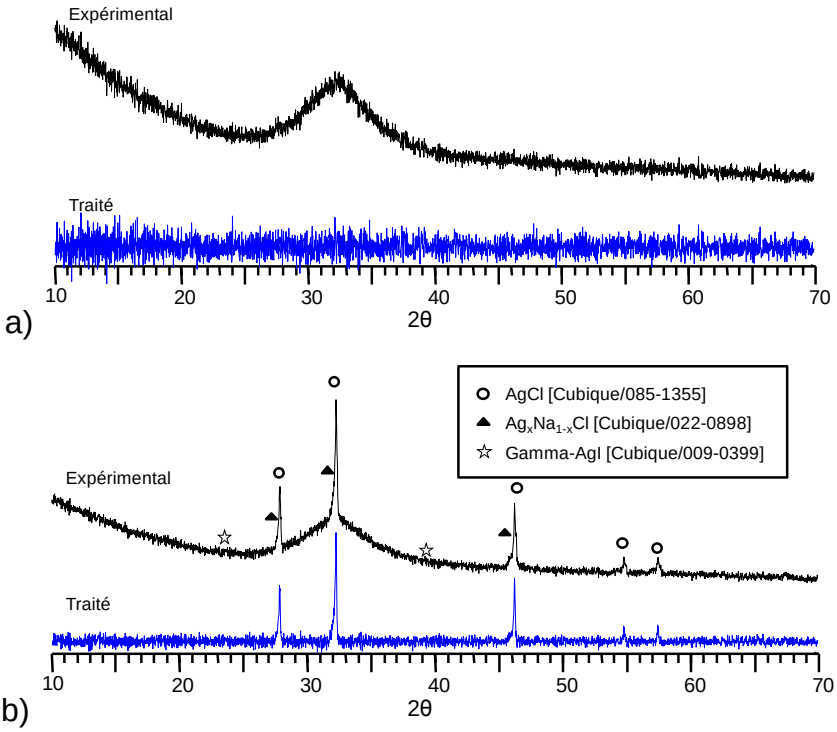



*Figure 102 : Diffractogrammes sur poudre du verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure (a) et en eau de Bure (b) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). Le signal du verre homogène a été soustrait pour obtenir le diffractogramme traité.*

La figure 102 montre la nature des cristallisations formées lors de l'altération en eau pure et en eau de Bure. A la différence de l'altération en eau pure, le diffractogramme « en eau de Bure » montre la présence de cristallisations. Celles-ci sont de trois types : du chlorure d'argent (AgCl), une phase mixte de sodium et argent associés au chlore ($Ag_xNa_{1-x}Cl$) et en très faible quantité de l'iodure d'argent (γ-AgI). Contrairement aux diffractogrammes obtenus lors de l'étude en « régime $V_0$ » (*i.e.* faible S/V), aucune phase de phosphate d'argent n'a été détectée. Il a été estimé par quantification par la méthode de Rietveld (cf. Annexe IV) que les phases cristallisées à base de chlore représentaient environ 14 +/- 2 % mass. du matériau et la phase γ-AgI moins de 0,2 % massique (Figure 103).

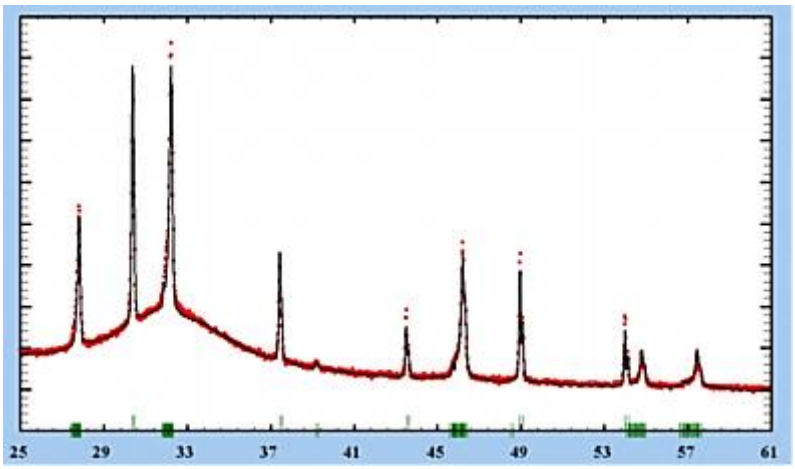



*Figure 103 : Diffractogramme expérimental (rouge) et modélisé (noir) du verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau de Bure pendant 60 jours à 50°C (S/V = 80 cm-1).*

La figure 104 reporte la caractérisation par MEB de sections polies des grains de verre altérés. En eau pure, aucune pellicule d'altération n'est formellement identifiée. En revanche, une pellicule est effectivement observée pour le matériau altéré en eau de Bure. D'après les cartographies élémentaires de rayons X, cette pellicule, d'une épaisseur maximale de 5 µm, est composée d'argent et de chlore en accord avec la composition des phases cristallisées identifiées par diffractions des rayons X. Notons que l'absence visuelle de pellicule d'altération pour le verre lixivié en eau pure ne signifie pas forcément une absence d'altération. Ce point est discuté ci-après.

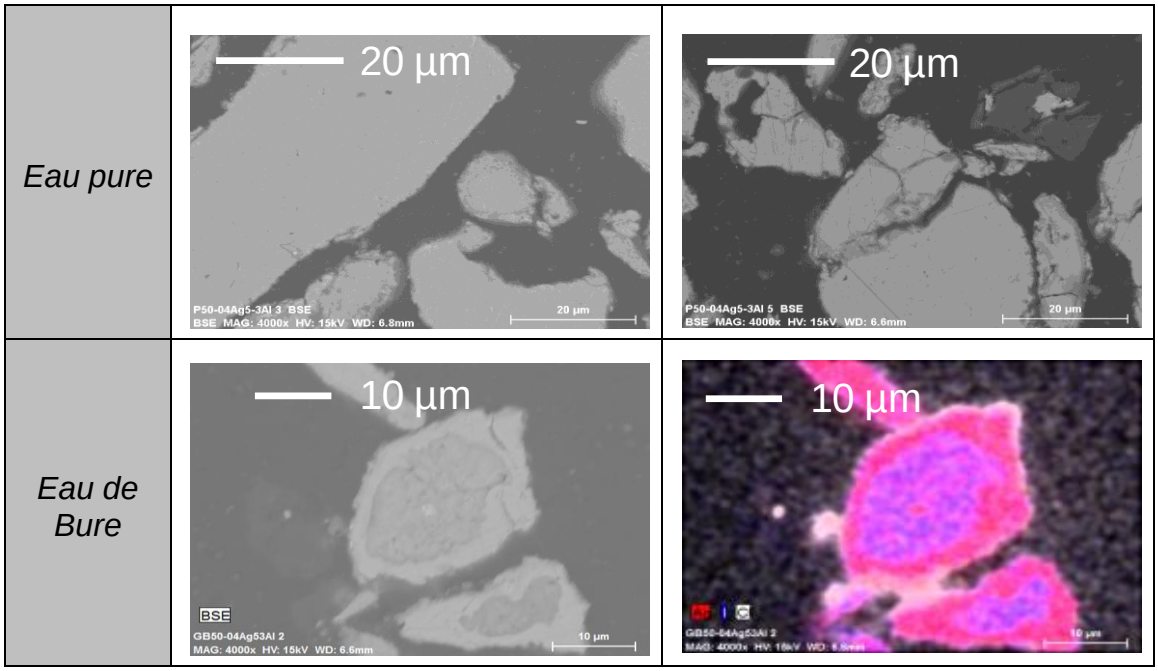



*Figure 104 : Images MEB en mode BSE et combinaison de cartographies élémentaires de rayons X pour le verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure (haut) et en eau de Bure (bas) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$).*

Une étude par RMN de la poudre après altération a été effectuée afin de savoir si la structure du matériau avait été affectée par l'altération ou si elle correspondait à la structure du verre de départ. La poudre altérée a donc été analysée par RMN du phosphore ($^{31}P$) et de l'aluminium ($^{27}Al$).

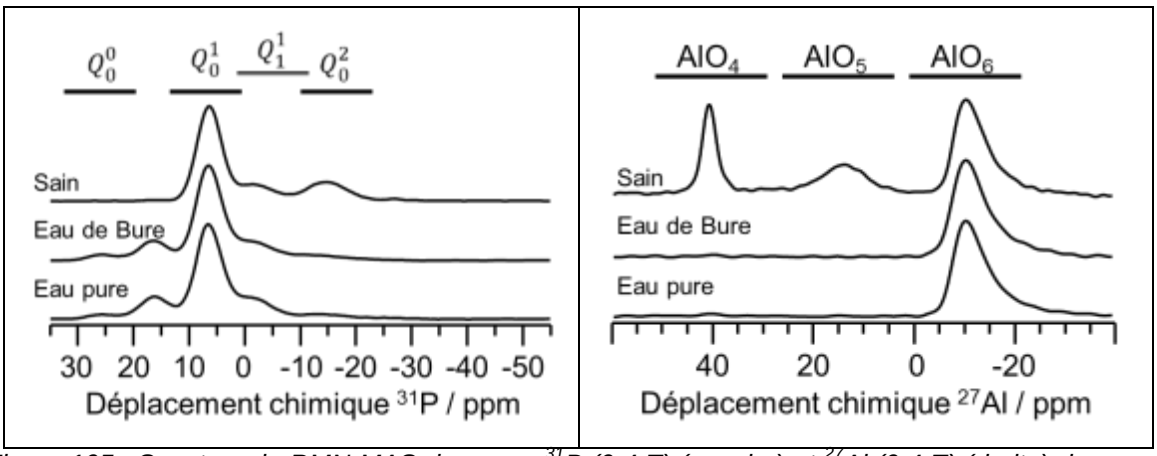



*Figure 105 : Spectres de RMN MAS du noyau $^{31}$P (9,4 T) (gauche) et $^{27}$Al (9,4 T) (droite) du verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure et en eau de Bure (le cas du verre sain est rappelé à titre de comparaison).*

La figure 105 présente les spectres RMN MAS des noyaux $^{31}$P et $^{27}$Al des poudres du verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* altéré en eau pure et en eau de Bure. Les spectres du noyau $^{31}$P des verres altérés ne présentent pas de pics fins ce qui indique que, conformément à ce qui a été déduit de la caractérisation par diffraction des rayons X, il n'y pas de cristallisation détectable à base de phosphore dans les poudres altérées. Quel que soit le milieu d'altération, on observe la rémanence d'un pic majoritaire entre 10 et 5 ppm correspondant aux entités $Q_0^1$ (bout de chaînes). En revanche, l'altération provoque l'apparition d'un pic à 16 ppm qui pourrait être attribué à des liaisons P-O-H (hydratation du réseau), une diminution très importante de l'intensité du pic entre -10 et -20 ppm correspondant aux entités $Q_0^2$ (milieu de chaînes phosphore) et l'apparition d'un pic vers +25 ppm correspondant à des unités $Q_0^0$ ($PO_4^{3-}$ isolé). La quasi-disparition des entités $Q_0^2$ associée à l'apparition des entités $Q_0^0$ signifie que, comparativement au verre sain, la structure de la fraction amorphe (pas d'aluminium ou de phosphore dans les éventuelles phases cristallines) du matériau altéré est fondamentalement différente. Ceci démontre également l'absence de verre sain résiduel au terme des 60 jours d'altération. Ce résultat est conforme au calcul du temps nécessaire pour obtenir une pénétration de l'eau au cœur des grains, développé dans le paragraphe III.1.2.2.C. (15-20 jours) sur la base de l'absence de régime résiduel. Le réseau vitreux du matériau altéré est donc davantage dépolymérisé que celui du verre sain : rupture des chaînes P-O-P associée à la formation de liaisons P-O-H. Lors de l'altération, le réseau passe donc de la structure d'un tripolyphosphate ($P_3O_{10}^{5-}$) à la structure d'un pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$).

Les liaisons P-O-Al dans le verre sain étaient visibles entre 0 et -5 ppm en RMN du phosphore. On note ici que la contribution de cette résonance est plus faible après altération en eau de Bure qu'en eau pure (16,2 % après altération en eau de Bure contre 19,9 % après altération en eau pure), ce qui indique un taux de liaisons P-O-Al après altération en eau de Bure moins important qu'après altération en eau pure. Ces résultats montrent que les liaisons P-O-Al, et de fait la réticulation du réseau, sont plus sensibles à l'hydrolyse en eau de Bure qu'en eau pure.

En RMN de l'aluminium, le spectre du verre sain *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* présente trois résonances à 45 ppm, 22 ppm et -10 ppm correspondant à l'aluminium respectivement en coordinence tétraédrique, pentaédrique et octaédrique. La présence de ces trois pics pour le verre sain utilisé dans ce test d'altération est, rappelons-le, due à un phénomène de cristallisation généré par la quantité

importante de verre réalisée (60 grammes). En comparant ce spectre à ceux des poudres altérées, on note que seul le pic correspondant aux aluminiums octaédriques est encore présent à l'issue du test. Par conséquent, comme pour la RMN du phosphore, cette caractérisation confirme l'absence de verre sain résiduel. Signalons également que la disparition des aluminiums tétraédriques qui correspondent essentiellement à la phase cristallisée d'$AlPO_4$ implique une dissolution totale de cette phase.

L'évolution de la perte de masse normalisée calculée sur la base du relâchement en phosphore a la même allure quel que soit le milieu d'altération (Figure 106 a)). Néanmoins, comparativement, le relâchement en phosphore est plus important en eau de Bure. Ce résultat semble cohérent avec la diminution plus importante des liaisons P-O-Al dans ce milieu.

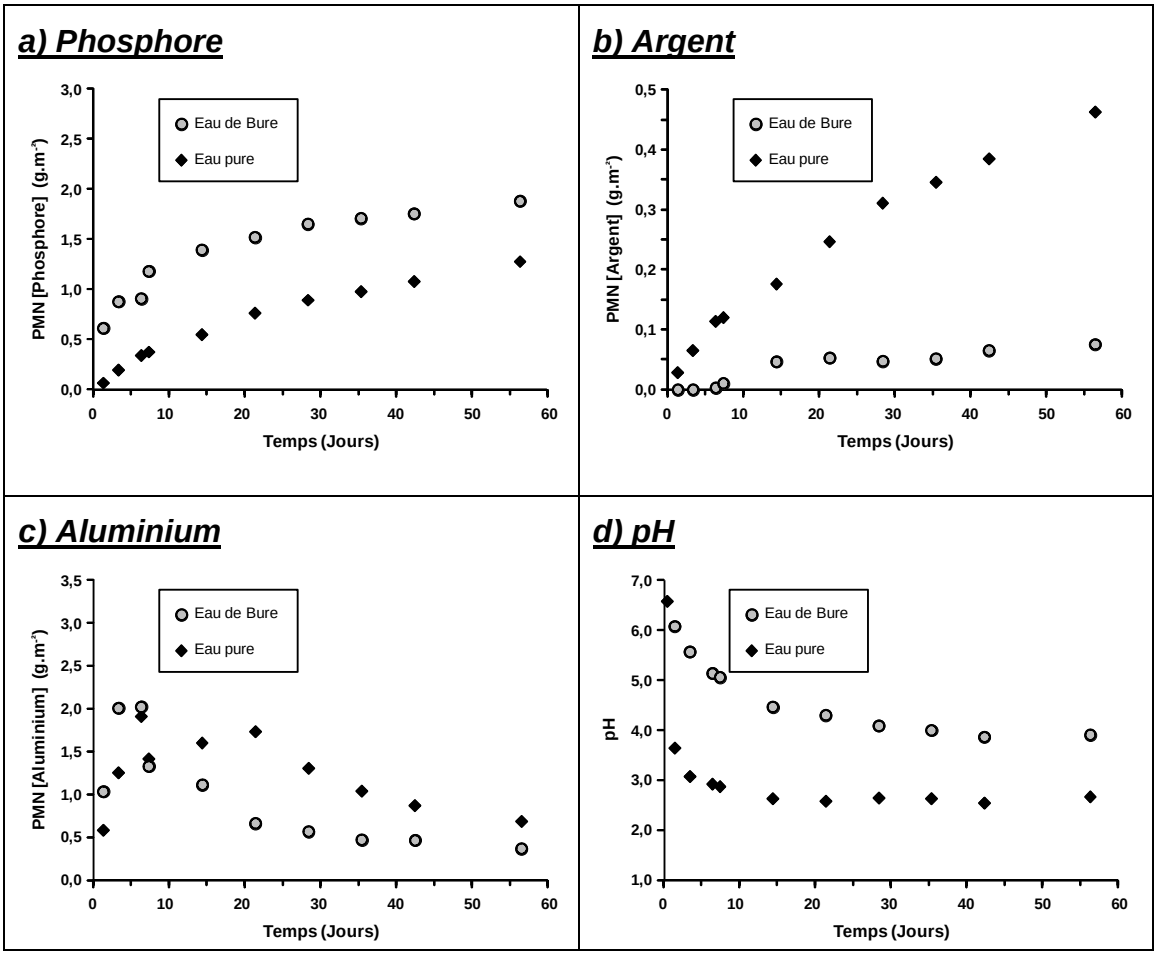



*Figure 106 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) et évolution au cours du temps du pH (d) pour le verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure et en eau de Bure à 50°C pendant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$).*

Concernant l'argent, une différence notable est observée en fonction du milieu d'altération. En eau de Bure, la concentration en argent en solution est stable à partir du dixième jour alors qu'en eau pure, elle continue de croître (Figure 106 b)). Cette différence de comportement s'explique par la présence de chlore dans l'eau de Bure qui, en s'associant à l'argent relâché par l'altération du verre va générer la

précipitation de chlorures d'argent et stabiliser par voie de conséquence la concentration en argent.

Une mesure par chromatographie a mis en évidence que la quantité de chlore présente en solution à l'issue de l'altération était d'environ 3,4 $mg.L^{-1}$. Cette concentration était de 53,1 $mg.L^{-1}$ (soit $1,5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$) dans l'eau de Bure initialement utilisée au début du test. Dans la mesure où du chlore est encore présent en solution après altération, il pourrait être déduit que le facteur limitant la reprécipitation d'AgCl serait donc essentiellement le relâchement de l'argent en solution à partir du verre. En effet, le produit de solubilité d'AgCl en eau pure à 25°C est faible ($1,77.10^{-10}$) et en postulant une invariance du produit de solubilité entre 25 et 50°C, celui-ci serait atteint dès la dizaine de jours d'altération (concentration en argent nécessaire pour atteindre ce produit de solubilité de $1,18.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$ soit $1,3.10^{-2}$ $mg.L^{-1}$). Cependant, la présence d'iodure d'argent dont le produit de solubilité ($K_s$(25°C) = $1,5.10^{-16}$) est inférieur à celui d'AgCl pourrait perturber cet équilibre et le facteur limitant la reprécipitation d'AgCl pourrait plus être relié avec la vitesse de relâchement de l'iode en solution.

Le taux d'aluminium en solution diminue plus tôt dans le cas des tests réalisés en eau de Bure, ce qui pourrait s'expliquer par un phénomène de complexation/reprécipitation lié à la présence de certains anions dans l'eau de Bure capable de former des phases reprécipitées à base d'aluminium (Figure 106 c)). Néanmoins, la nature des phases formées n'a pas pu être formellement identifiée. Notamment, l'absence de détection par diffraction des rayons X de phases cristallisées à base d'aluminium pourrait être liée à la très faible proportion d'aluminium dans le verre de départ, qui n'est susceptible d'induire qu'une faible teneur en phases reprécipitées.

Quel que soit le milieu d'altération, on observe une diminution du pH au cours du temps (Figure 106 d)). Il est à noter que la première étape de l'altération, correspondant à l'échange $H^+/Ag^+$, qui induit une basification, n'est pas perceptible en raison de l'espacement des prélèvements et d'un rapport S/V important qui tend à contracter l'échelle de temps. Dans le cas de l'eau de Bure, la solution est moins acide que dans le cas de l'eau pure, ce qui s'explique par un phénomène de tampon lié à la présence de différents couples acido-basiques. En eau pure, le pH au bout de 60 jours, on atteint une valeur d'environ 2,5, valeur proche du pKa à 50°C du couple $H_3PO_4$ $H_2PO_4^-$ (environ 2,3).

L'acidité de la solution d'altération en eau pure expliquerait pourquoi il n'a pas été détecté d'iode en solution. Cependant, cette observation pourrait aussi résulter d'une bonne capacité de confinement de l'iode de la part du matériau issu de l'altération à cœur du verre initial. Ce point sera discuté ultérieurement.

L'absence d'iode en solution après altération en eau de Bure pourrait s'expliquer pour sa part par la présence d'AgI en tant que phase cristalline reprécipitée qui possède une très faible solubilité ($K_s$(25°C) = $1,5.10^{-16}$), associée à une bonne capacité de confinement de l'iode dans la fraction amorphe générée par l'altération du verre.

Les différentes pertes normalisées montrent une évolution (ralentissement) de la vitesse au-delà d'une dizaine de jours. Comme cela a déjà été abordé dans la partie sur l'effet du rapport S/V (cf. Chapitre IV § III.5.2.2.C.), ceci est cohérent avec le fait qu'il n'y ait pas de vitesse résiduelle pour ce verre. Ce dernier s'altère donc en

régime initial $V_0$ jusqu'à pénétration de l'eau à cœur au bout d'environ 15 jours. Au-delà de cette échéance, les vitesses d'altération mesurées sont donc caractéristiques des phases néoformées.

Compte tenu du fait que le phosphore est uniquement présent dans les fractions amorphes néoformées (absence de cristallisations néoformées à base de phosphore), cet élément a été retenu pour tracer le comportement de la fraction amorphe néoformée qui domine le relâchement en phosphore à partir de 15 jours d'altération. La vitesse d'altération ainsi estimée entre 15 et 60 jours équivaut à $1{,}04.10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ en eau de Bure et $1{,}46.10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ en eau pure, valeurs sensiblement similaires. Cette vitesse correspond à la vitesse d'altération d'une structure essentiellement composée de dimères de tétraèdres $PO_4^{3-}$ (*i.e.* $P_2O_7^{4-}$) dans un milieu d'altération modifié par la lixiviation du verre parent.

Une analyse quantitative par EDXS du cœur des grains après altération a été réalisée (Tableau 50). On ne met pas en évidence de différence importante sur la base du contenu en iode par comparaison avec la composition du verre sain. On confirme ainsi les bonnes capacités de confinement de l'iode des structures amorphes néoformées. En revanche, l'analyse EDXS, de par la différence des taux en argent et phosphore par rapport au verre sain, met en évidence le changement de structure déjà montré grâce aux analyses RMN des poudres après altération. La structure amorphe résiduelle est composée essentiellement d'unités phosphates dimériques avec quelques monomères (rapport $Ag_2O/P_2O_5$ entre 2 et 3).

*Tableau 50 : Composition atomique et massique élémentaire du cœur des grains de verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avant et après altération en eau pure et en eau de Bure.*

| | Pourcentage atomique élémentaire (% at.) | | | | | Pourcentage massique élémentaire (% mass.) (*pourcentage non normalisé*) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | P | Al | I | O | Ag (+/- 2) | P (+/- 1) | Al (+/- 0,1) | I (+/-0,5) | O (+/- 1) |
| Sain | 28,8 | 15,2 | 0,4 | 2,7 | 53,0 | 65,0 | 9,9 | 0,2 | 7,1 | 17,8 |
| Eau pure | 33,7 | 12,5 | 0,6 | 2,2 | 51,0 | 70,9 *(66,8)* | 7,5 *(7,1)* | 0,3 *(0,3)* | 5,3 *(5,0)* | 16,0 *(15,0)* |
| Eau de Bure | 35,1 | 12,6 | 0,3 | 2,3 | 49,7 | 71,8 *(68,5)* | 7,4 *(7,1)* | 0,2 *(0,1)* | 5,6 *(5,4)* | 15,0 *(14,3)* |

***Conclusion partielle***

Le rôle du milieu d'altération aurait donc une influence sur les premiers temps de l'altération, avec une dissolution plus importante en eau de Bure (quantité de phosphore relâchée plus importante). Ceci pourrait être lié à la présence de chlore en solution, qui séquestre une partie de l'argent relâché par la matrice de verre (sous la forme de chlorures d'argent). Néanmoins, dès lors que le verre a été altéré à cœur, on observe la même vitesse d'altération quel que soit le milieu. Ces observations sont toutefois à nuancer par le fait que ces expériences se déroulent en mode statique (*i.e.*, la solution n'est pas renouvelée) et de ce fait, il peut se produire

un phénomène de saturation de la solution qui ralentit l'altération du matériau formé à l'issue de l'altération du verre parent.

### 2) Verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]

Le verre de composition *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* a été testé dans les mêmes conditions que précédemment c'est-à-dire en mode statique en eau de pure ou en eau de Bure, à 50°C, durant 60 jours avec un rapport S/V de 80 $cm^{-1}$.

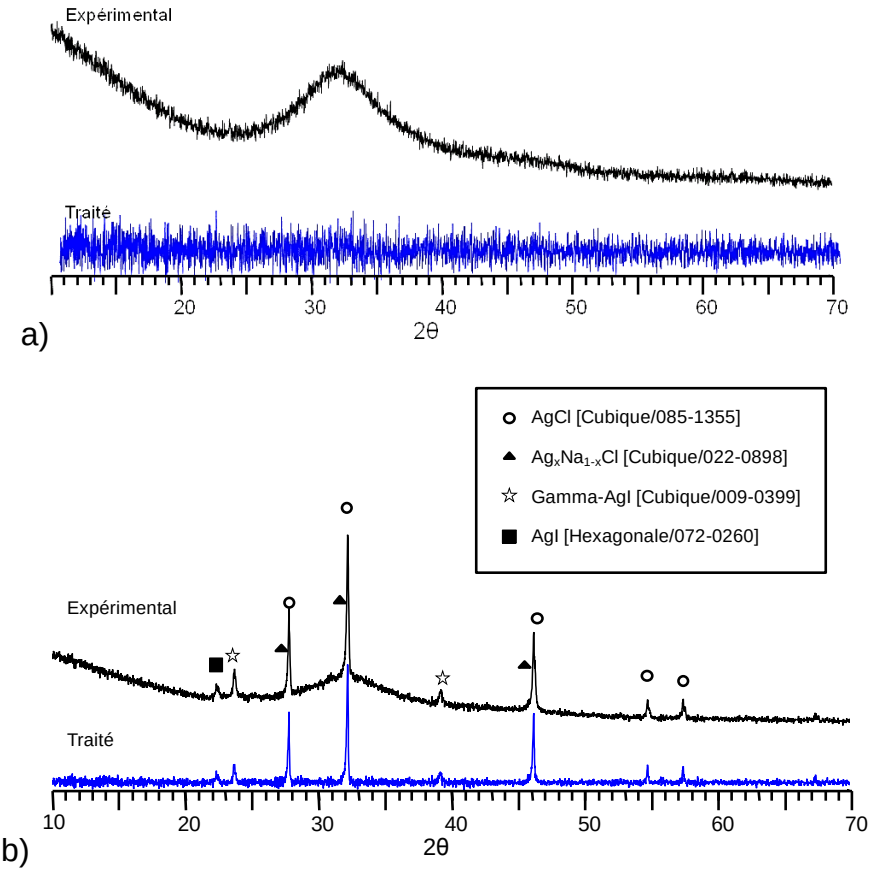



*Figure 107 : Diffractogrammes des poudres des matériaux de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérées en eau pure (a) et en eau de Bure (b) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). Le signal du verre homogène a été soustrait pour obtenir le diffractogramme traité.*

La figure 107 montre la nature des cristallisations formées lors de l'altération en eau pure et en eau de Bure. Comme pour le verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*, le diffractogramme correspondant au verre altéré en eau pure ne présente pas de pics attribuables à des phases cristallisées. Le diffractogramme en eau de Bure montre la présence de quatre phases cristallisées : du chlorure d'argent (AgCl), une chlorure de sodium et d'argent ($Ag_xNa_{1-x}Cl$), un iodo-chlorure d'argent ($AgCl_xI_{1-x}$) [*CHA 59, CHA 62*] et également une phase d'iodure d'argent (variétés β et γ). Cette dernière avait été détectée en beaucoup plus faible quantité dans le verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. La présence d'AgI reprécipité en plus forte quantité en surface du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* peut s'expliquer par le fait qu'il y ait plus d'iode inséré initialement. Comme dans le cas du verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*, aucune phase de phosphate d'argent n'a été détectée. Une quantification par la méthode de Rietveld a permis de déterminer que les phases à base de chlore représentent en moyenne 7 +/- 2 % massique de l'échantillon et que les phases à

base d'iode, notamment AgI, représentent environ 2 +/- 0,5 % massique du composé altéré (Figure 108) (cf. Annexe IV).

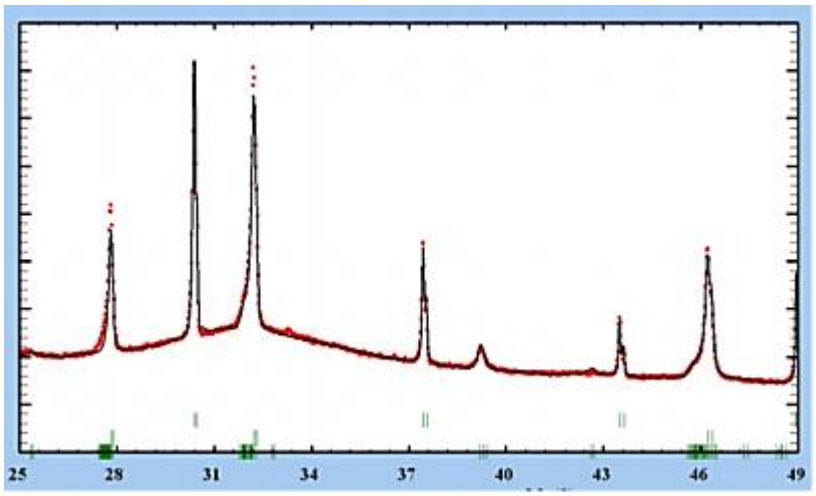



*Figure 108 : Diffractogramme expérimental (rouge) et modélisé (noir) du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau de Bure pendant 60 jours à 50°C (S/V = 80 $cm^{-1}$).*

La figure 109 montre la caractérisation MEB de sections polies de grains de verres de composition *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* altérés. Les cartographies de rayons X montrent la présence d'une couche d'altération uniquement dans le cas du verre altéré en eau de Bure. Sur cette même cartographie, la teinte jaune correspond à une pollution composée de phosphore.

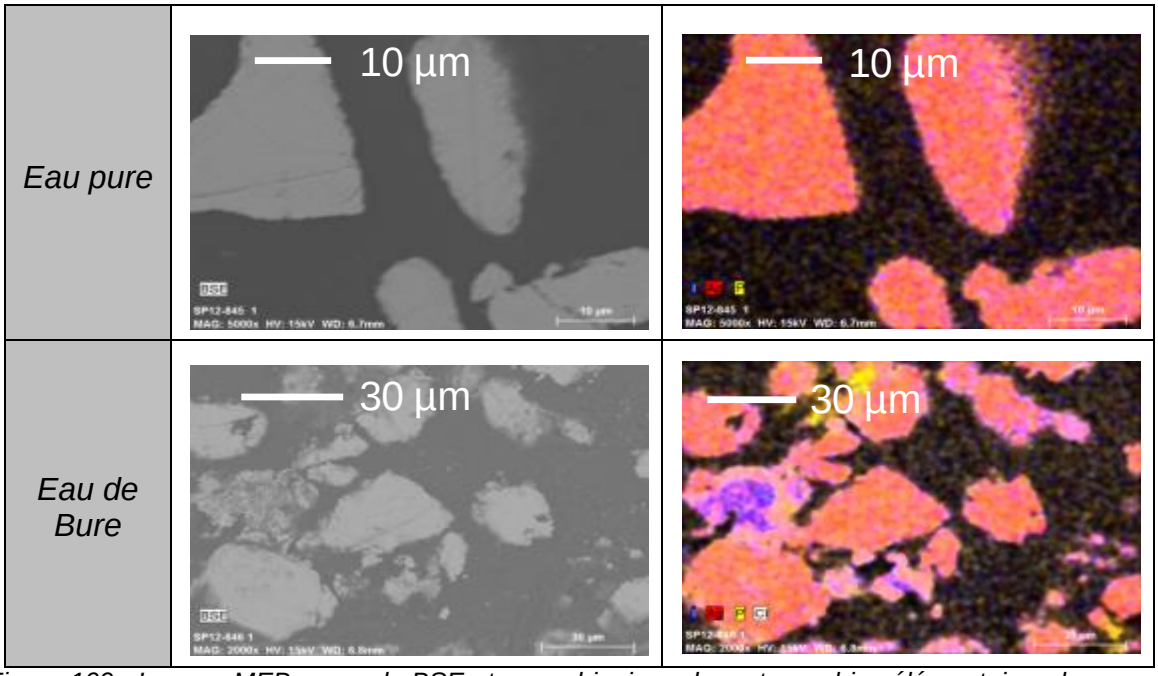



*Figure 109 : Images MEB en mode BSE et recombinaison de cartographies élémentaires de rayons X pour le verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérés en eau pure (haut) et en eau de Bure (bas) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$).*

Le matériau altéré a également été analysé en RMN MAS du phosphore ($^{31}P$) et de l'aluminium ($^{27}Al$) (Figure 110).

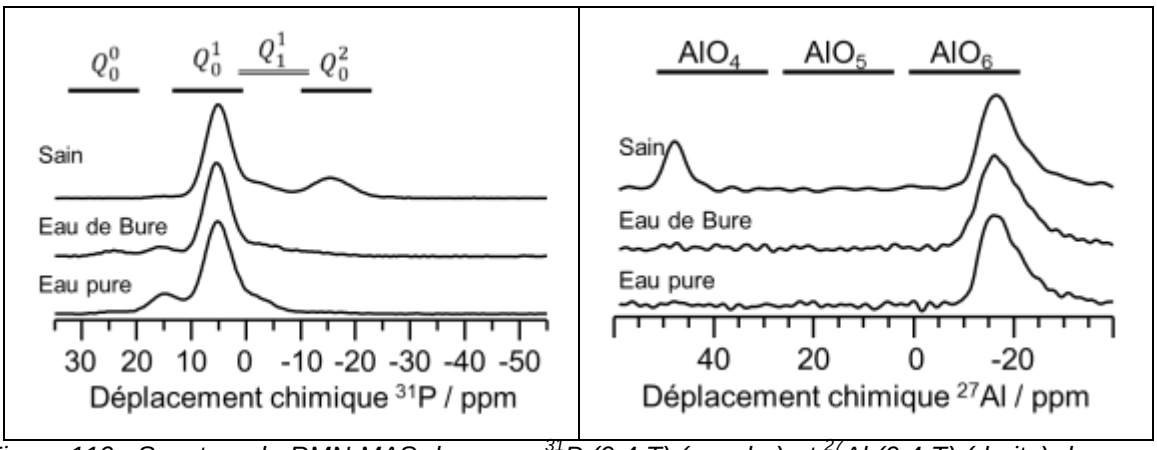



*Figure 110 : Spectres de RMN MAS du noyau $^{31}$P (9,4 T) (gauche) et $^{27}$Al (9,4 T) (droite) du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] sain (haut) altéré en eau pure (bas) et altéré en eau de Bure (milieu). S/V = 80 cm$^{-1}$.*

Comme dans le cas du verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*, les spectres RMN MAS du noyau $^{31}$P et du noyau $^{27}$Al enregistrés sur le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* altéré mettent en évidence la diminution significative de l'intensité du pic des sites $Q_0^2$ et la disparition des sites $AlO_4$. Il y a donc une altération totale du verre initial qui se traduit par une restructuration du réseau vitreux en un amorphe dont le degré de polymérisation est plus faible. Cette dépolymérisation s'accompagne de la formation de liaisons P-O-H situées entre 20 et 10 ppm en RMN MAS du noyau $^{31}$P ainsi que de l'apparition d'une résonance entre 20 et 30 ppm attribuable à des entités $Q_0^0$. Concernant la RMN MAS $^{27}$Al, on observe que seul l'aluminium en coordinence octaédrique est conservé. Cet aluminium contribue toujours à la réticulation du réseau phosphate ainsi qu'en atteste la persistance de liaisons P-O-Al à caractère amorphe dont la signature en RMN MAS du noyau $^{31}$P est située entre 0 et 5 ppm. Elles sont cependant moins intenses que pour le verre sain. Ainsi, lors de l'altération, le réseau du verre passe d'un tripolyphosphate ($P_3O_{10}^{5-}$) à une structure de type pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$). Comme précédemment, on observe que le verre initial s'altère plus rapidement en eau de Bure qu'en eau pure. De même, il semble que le degré de dépolymérisation atteint dans la structure post-altération soit plus important dans ce milieu en raison de la formation plus importante de sites $PO_4^{3-}$ isolés $Q_0^0$ (à hauteur respectivement de 4,3 % après altération en eau de Bure contre 1,4 % après altération en eau pure (Figure 110 (gauche)). Cette tendance était moins marquée dans le cas du verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* et pourrait être corrélée à une diminution plus importante de l'intensité du pic des unités $Q_1^1$ pour le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* altéré en eau de Bure.

La figure 111 présente l'évolution des pertes de masse normalisées en phosphore, argent et aluminium ainsi que celle du pH lors de l'altération des poudres de verre de composition *xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (x = [0,4 ;1]) en eau pure et en eau de Bure à 50°C pendant 60 jours.

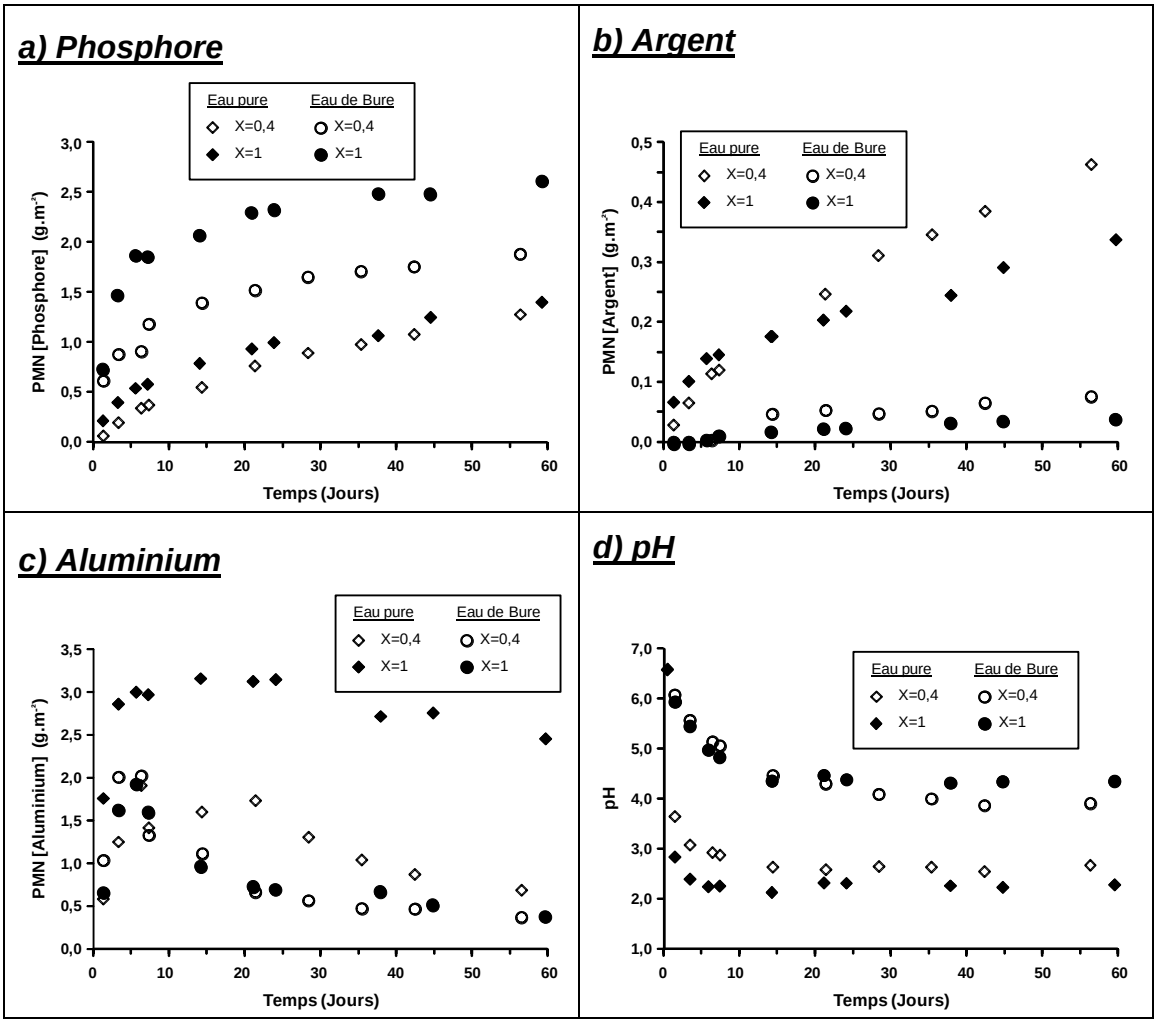



*Figure 111 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) ainsi que l'évolution au cours du temps du pH (d) pour les compositions xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0,4 ; 1]) altérées en eau pure et en eau de Bure à 50°C pendant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$).*

Si l'on considère que le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* s'altère à une vitesse d'environ 6 $g.m^{-2}.j^{-1}$ et qu'il n'existe pas de régime résiduel, on obtient une altération à cœur en 15 jours. Ceci semble confirmé par les changements de vitesse observés à partir de 10 jours d'altération sur le relâchement en phosphore et en argent. Par conséquent, la vitesse mesurée au-delà de cette échéance, correspond à la vitesse d'altération d'un matériau néoformé. Cette vitesse, sur la base du relâchement en phosphore (élément non détecté dans les phases cristallisées reprécipitées) est de l'ordre de $10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$, soit une valeur sensiblement identique au cas du verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* et ceci quel que soit le milieu d'altération.

L'analyse par EDXS de la structure amorphe post-altération (Tableau 51) fait apparaître un rapport $Ag_2O/P_2O_5$ supérieur à 3, ce qui va à l'encontre de ce qui a été observé par RMN avec la présence de sites $Q^1$ et $Q^0$ ($Ag_2O/P_2O_5$ entre 2 et 3). Ceci pourrait s'expliquer par une instabilité plus importante sous le faisceau électronique du MEB qui crée artificiellement une augmentation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ (modification de la composition du matériau au cours de l'acquisition du spectre EDXS). Cette instabilité est due à une structure plus dépolymérisée du réseau que pour la structure amorphe générée par l'altération du verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. Par ailleurs, l'analyse par EDXS met également en évidence un relâchement en iode plus important en eau de Bure qu'en eau pure (Tableau 51). Cette différence

explique la reprécipitation plus importante en surface du matériau altéré en eau de Bure de phases cristallisées de type iodure d'argent. En comparaison avec le verre de composition *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* (Tableau 50), le relâchement en iode est donc proportionnellement plus marqué. Ce résultat pourrait s'expliquer structurellement par un volume molaire plus important dans le verre avec 1 g.cm$^{-3}$ d'iode qu'avec 0,4 g.cm$^{-3}$ qui permettrait une pénétration de l'eau plus facile et une libération de l'iode plus aisée lors de l'altération. Ces volumes molaires sont respectivement de 108,2 cm$^3$.mol$^{-1}$ pour le verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* et 88,2 cm$^3$.mol$^{-1}$ pour le verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]*. Cependant, la proportion en iode plus élevée du verre *1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* par rapport au verre *0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]* pourrait à elle seule expliquer cette différence compte tenu de vitesses d'altération en régime initial proches.

*Tableau 51 : Composition atomique et massique élémentaires du cœur des grains de composition initiale 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avant et après altération en eau pure et en eau de Bure.*

| | Pourcentage atomique élémentaire (% at.) | | | | | Pourcentage massique élémentaire (% mass.) (*pourcentage non normalisé*) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag | P | Al | I | O | Ag (+/- 2) | P (+/- 1) | Al (+/- 0,1) | I (+/-0,5) | O (+/- 1) |
| Sain | 29,9 | 13,5 | 0,2 | 7,4 | 49,0 | 60,0 | 7,8 | 0,1 | 17,5 | 14,6 |
| Eau pure | 37,3 | 10,6 | 0,3 | 5,5 | 46,3 | 69,4 *(67,7)* | 5,7 *(5,6)* | 0,1 *(0,1)* | 12,0 *(11,8)* | 12,8 *(12,5)* |
| Eau de Bure | 44,4 | 7,9 | 0,1 | 4,4 | 43,2 | 76,3 *(73,2)* | 3,9 *(3,7)* | 0,1 *(0,1)* | 8,8 *(8,4)* | 11,0 *(10,6)* |

## ***Conclusion partielle***

A fort S/V (= 80 cm$^{-1}$), indépendamment de la teneur en iode, le verre de tripolyphosphate s'altère totalement au bout d'une vingtaine de jours et ceci quel que soit le milieu d'altération. Néanmoins, le matériau néoformé à l'issue de cette altération primaire, de composition appartenant au système AgI-$Ag_4P_2O_7$-$Al_2O_3$, s'altère ensuite faiblement et possède une forte capacité de rétention de l'iode. En eau pure, malgré des pH faibles, défavorables à la stabilisation de l'iode dans des phases solides, le taux d'iode résiduel reste relativement important par rapport au taux initial. En eau de Bure, la rétention est plus faible et le mode de rétention semble partiellement affecté par la teneur initiale dans le verre. A forte teneur initiale en iode, la rétention dans la phase amorphe néoformée est plus faible mais est partiellement compensée par la formation d'iodure d'argent cristallisé. La tenue à l'altération à long terme semble toutefois être meilleure lorsque le taux en iode est plus faible ce qui pourrait être dû à une interaction plus forte entre atomes compte tenu de distances interatomiques plus faibles.

### *1.2.3 Influence de l'incorporation d'iode dans le matériau de composition $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$*

L'effet de la teneur en iode (pour un taux d'incorporation volumique variant de 0 à 1,2 g.cm$^{-3}$) sur les propriétés thermiques des matériaux *xI-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$]* a été analysé à titre complémentaire. Les thermogrammes DSC de ces matériaux sont reportés sur la figure 112.

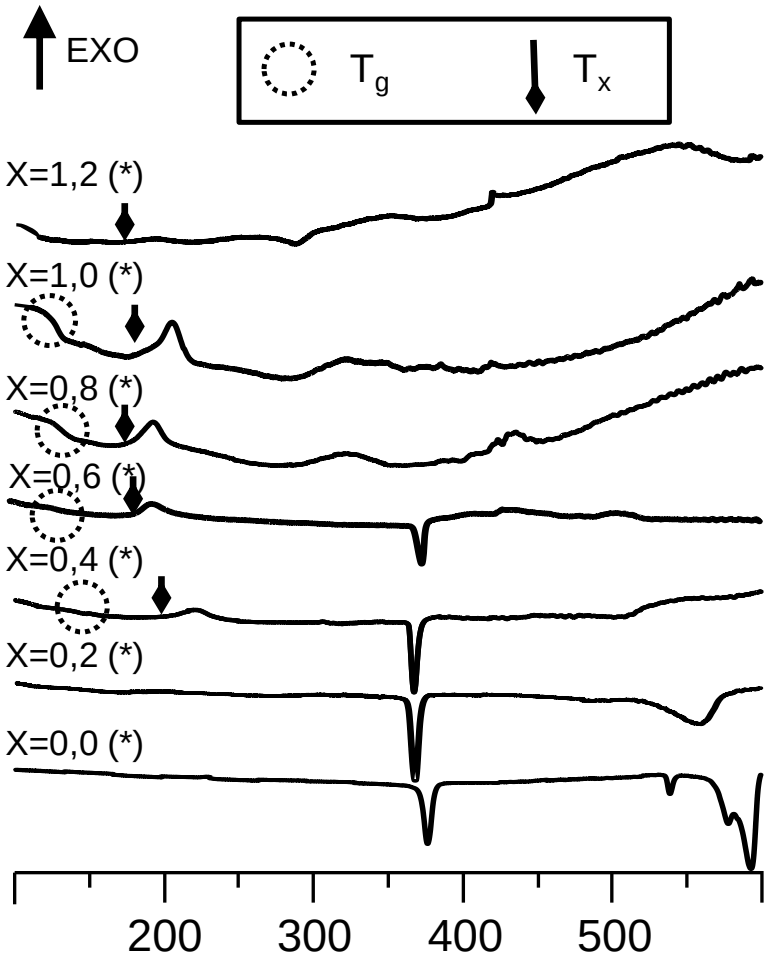



*Figure 112 : Thermogrammes DSC des matériaux de composition xI-[$Ag_4P_2O_7$-1 $Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) où x est le taux volumique en iode incorporé (sous forme AgI) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau cristallisé ou partiellement cristallisé.*

La figure 112 montre qu'à partir d'une teneur en iode de 0,4 g.cm$^{-3}$ le matériau présente une fraction vitreuse révélée par l'apparition d'une $T_g$ sur le thermogramme (résultat conforme aux caractérisations structurales présentées dans le chapitre III). De plus, au-delà de cette teneur, l'augmentation du taux d'iode a pour effet de diminuer cette température de transition vitreuse. La valeur de $T_g$ varie en effet de 123°C pour un taux de 0,4 g.cm$^{-3}$ à 95°C pour un taux de 1,2 g.cm$^{-3}$ (Tableau 52). On observe que le pic endothermique de la transition de phase d'$Ag_4P_2O_7$ disparaît progressivement, ce qui témoigne aussi de la formation de la phase vitreuse. La phase qui se forme lors du pic exothermique de cristallisation à 200°C n'a pas été formellement identifiée. Il pourrait s'agir de la phase $Ag_5IP_2O_7$ mais cette attribution nécessiterait des caractérisations supplémentaires.

Bien que le rapport $(T_x-T_g)/T_x$ ne soit pas vraiment significatif pour ces matériaux partiellement vitreux, il n'évolue que très peu.

*Tableau 52 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres de composition xI-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau cristallisé ou partiellement cristallisé*

| Taux en iode ($g.cm^{-3}$) | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| 0 (*) | | | |
| 0,2 (*) | | | |
| 0,4 (*) | 123 | 196 | 0,37 |
| 0,6 (*) | 121 | 177 | 0,32 |
| 0,8 (*) | 117 | 173 | 0,32 |
| 1,0 (*) | 113 | 185 | 0,39 |
| 1,2 | 95 | 167 | 0,43 |

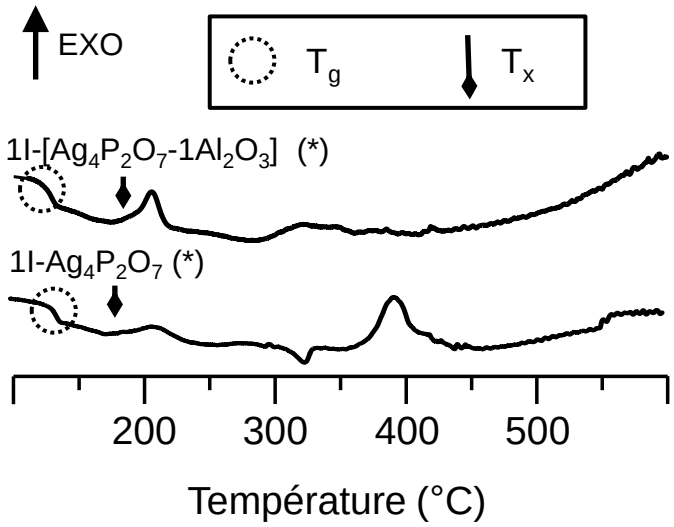



*Figure 113 : Thermogrammes DSC des verres 1I-$Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] ; dans la nomenclature, 1I correspond à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

A titre comparatif, la figure 113 compare l'effet de l'incorporation d'1 $g.cm^{-3}$ d'iode dans un pyrophosphate d'argent avec et sans aluminium. La présence d'aluminium dans ces composés n'a pas pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse comme il a pu être précédemment observé pour les verres de tripolyphosphate d'argent. Elle n'inhibe cependant pas la formation d'une fraction vitreuse.

Ajoutons que le verre de composition *1I-$Ag_4P_2O_7$* est très sensible à la cristallisation ($(T_x-T_g)/T_x$ = 0,27) et l'apport d'une faible quantité d'alumine diminue la tendance à la

cristallisation avec une augmentation du rapport $(T_x-T_g)/T_x$ à 0,39 pour seulement 0,4 % molaire d'alumine (Tableau 53).

*Tableau 53 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres 1I-$Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_{10}$-1$Al_2O_3$] (dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé.*

| | $T_g$ (°C) | $T_x$ (°C) | $(T_x - T_g)/T_x$ |
|---|---|---|---|
| 1I-$Ag_4P_2O_7$ (*) | 121 | 166 | 0,27 |
| 1I-[$Ag_4P_2O_2$-1$Al_2O_3$] (*) | 113 | 185 | 0,39 |

## 2. Conclusion sur les propriétés des verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

D'un point de vue thermique, quel que soit le rapport $Ag_2O/P_2O_5$, l'ajout d'iode a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse du verre. Cet ajout d'iode a également pour effet de réduire la tendance à la dévitrification/séparation de phase au sein du matériau. Dans le cas des composés à fort rapport $Ag_2O/P_2O_5$, l'apport d'iode induit même un effet de vitrification du matériau.

Pour les compositions $Ag_4P_2O_7$ et $Ag_5P_3O_{10}$, une stagnation du rapport $(T_X-T_g)/T_X$ est observée entre 0,4 et 0,8 g.cm$^{-3}$ en iode avant une augmentation brusque. Ces modifications des propriétés thermiques sont à corréler aux variations structurales, c'est-à-dire aux modifications des distances moyennes P-O, décrites au chapitre III mais également aux phénomènes de cristallisations de phosphates d'aluminium.

L'altération des verres en eau pure en régime initial a mis en évidence une prépondérance de l'influence du rapport $Ag_2O/P_2O_5$, c'est-à-dire de la longueur des chaînes phosphatées sur la résistance du verre. Ces chaînes doivent être courtes afin de mieux résister à l'hydrolyse du réseau phosphate qui est le phénomène dominant. Dans le cas des verres de métaphosphates, l'apport d'alumine au sein du matériau ne semble pas avoir d'effet mesurable sur leur altérabilité mais l'absence de précision dans la détermination de leur vitesse initiale de dissolution en raison de reprécipitations avant la première échéance de prélèvement empêche de conclure formellement. Pour les verres de tripolyphosphate, cet apport d'alumine influe légèrement l'altérabilité (amélioration de la durabilité), mais l'effet reste relativement mineur. Egalement, à faible progrès d'altération (faible S/V), on observe une légère amélioration de la durabilité pour les faibles teneurs en iode.

Quelle que soit la composition, dès les premières heures, un phénomène de précipitation/recondensation se produit, ce qui conduit à la formation de phases de type AgI ou $Ag_4P_2O_7$ (voire une combinaison des deux dans des phases mixtes). En revanche, à fort progrès d'altération, c'est-à-dire à plus fort S/V, une altération totale du grain peut être observée, ceci quelle que soit la composition ou le milieu d'altération. La vitesse d'altération est alors contrôlée par le comportement d'une structure amorphe néoformée qui se dissout à une vitesse de l'ordre de $10^{-2}$ g.m$^{-2}$.j$^{-1}$ (T=50°C, traceur : Ag) dans la solution d'altération du verre parent. Cette structure semble de type dimérique et possède une capacité importante de rétention de l'iode, ceci d'autant plus que la teneur en iode dans le verre parent est faible.

Les tableaux 54 et 55 résument les différentes vitesses d'altération acquises au cours des travaux.

*Tableau 54 : Tableau récapitulatif des vitesses initiales d'altération des différents verres étudiés (mode statique, 50°C, eau pure, 6 jours, S/V = 0,1 $cm^{-1}$).*

| Verre | Vitesse calculée sur la base du relâchement en phosphore | Vitesse calculée sur la base du relâchement en argent |
|---|---|---|
| 1I-$AgPO_3$ | 25 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 12 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ | 8,4 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 6,8 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] | 35 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 15 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | 5,8 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 6,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | 5,5 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 4,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |

*Tableau 55 : Tableau récapitulatif des vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement en argent des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] ; $V_0$ : mode statique, 30-40-50°C, en eau pure, 6 jours, S/V = 0,1 $cm^{-1}$ ; $V_{fsv}$ : mode statique, 50°C, eau pure ou eau de Bure, 60 jours, S/V = 80 $cm^{-1}$.*

| Verre | 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] |
|---|---|---|
| $V_0$ à 30°C | 3,6 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 3,1 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| $V_0$ à 40°C | 3,9 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 4,5 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| $V_0$ à 50°C | 4,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$ | 6,0 $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| $V_{fsv}$ à 50°C en eau pure | ~$10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ | ~$10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ |
| $V_{fsv}$ à 50°C en eau de Bure | ~$10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ | ~$10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ |

# IV. Conclusions

L'étude des propriétés, qu'elles soient thermiques ou de résistance à l'altération, ont permis de préciser le rôle relatif des 3 facteurs qui pilotent les caractéristiques du verre : le rapport $Ag_2O/P_2O_5$, le taux en iode et l'ajout d'alumine dans la structure.

Dans les verres sans iode, on a mis en évidence que la température de transition vitreuse augmente lorsque le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ diminue. De plus lorsque l'on tend vers un verre de métaphosphate d'argent ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1), la tendance à la cristallisation/dévitrification diminue. L'ajout d'alumine dans les matériaux ayant un rapport $Ag_2O/P_2O_5$ inférieur à 2 a pour effet d'augmenter la $T_g$ ainsi que la stabilité thermique du verre, ce qui met en évidence l'influence bénéfique de l'ajout d'un agent réticulant sur l'amélioration des propriétés thermiques des verres du système $Ag_2O$-$P_2O_5$.

L'insertion d'iode dans la composition a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse. Cette température devient inférieure à 100°C lorsque le taux en iode est supérieur à 1 $g.cm^{-3}$. De ce fait, pour un stockage en couche géologique profonde, quel que soit le rapport $Ag_2O/P_2O_5$, la teneur en iode ne devra pas excéder 1 $g.cm^{-3}$. Il a également été démontré que l'incorporation d'iode a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du verre en diminuant la tendance à la dévitrification. Pour le verre de pyrophosphate d'argent avec 1 % mol. en $Al_2O_3$ ($Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$), les analyses ont notamment confirmé, que le composé est partiellement vitreux pour un taux en iode supérieur à 0,4 $g.cm^{-3}$, résultat conforme aux conclusions de la partie structurale. Cette diminution de $T_g$ s'explique par une augmentation des distances entre atomes due à l'insertion des ions iodures dans la structure. Comme dans le cas des verres sans iode, la $T_g$ augmente lorsque l'on diminue le rapport $Ag_2O/P_2O_5$.

En présence simultanée d'iode et d'alumine, il a été démontré que des cristallisations de phosphate d'aluminium se produisent. Thermiquement, cela s'illustre par la perte de l'effet d'augmentation de la température de transition vitreuse en particulier pour le verre de métaphosphate d'argent. Néanmoins, la présence même en très faible quantité d'aluminium dans la matrice, améliore la stabilité thermique du verre. D'un point de vue thermique, l'aluminium a donc un effet limité sur l'amélioration des propriétés.

Les tests d'altération effectués en mode statique ont mis en évidence que le mécanisme principal d'altération de ces verres est un mécanisme de diffusion ainsi qu'illustré par une faible influence de la température de lixiviation. Du point de vue de la formulation, on a observé que le critère pilotant l'altération initiale est principalement le rapport $Ag_2O/P_2O_5$. En effet, les résultats montrent que les chaînes longues de type métaphosphates ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1) sont plus sensibles à l'hydrolyse que les chaînes plus courtes, telles que celles présentes dans les tripolyphosphates ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66). Par ailleurs, à fort progrès d'altération, il a pu être mis en évidence que tout l'aluminium tétraédrique est altéré et que seul l'aluminium en coordinence octaédrique subsiste. Néanmoins, l'aluminium n'étant présent qu'à faible teneur dans le verre, son influence sur la tenue à l'altération semble marginale. En dépit de ce constat, il a pu être démontré sur des tripolyphosphates d'argent réticulés par l'aluminium que près de 80 % massique de l'iode était conservé dans une structure amorphe néoformée suite à l'altération totale du verre parent. La matrice néoformée, de type pyrophosphate d'argent, réticulée par l'aluminium en coordinance 6, s'altère alors à une vitesse très faible d'environ $10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$.

# REFERENCES


***[BRO 90]*** ***Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L.****, "Local structure of $xAl_2O_3$-(1-x)$NaPO_3$ glasses: An NMR and XPS Study", J. Am. Ceram. Soc.,* ***73****[8] (1990), pp. 2293-2300*

***[BRO 93]*** ***Brow R.K., Kirkpatrick R.J., Turner G.L.****, "Nature of alumina in phosphate glass: II. Structure of sodium aluminophosphate glass", J. Am. Ceram. Soc.,* ***76****[4] (1993), pp. 919-928*

***[CEA 08]*** ***CEA****, « Le comportement à long terme des verres, altération par l'eau ; application au stockage des déchets nucléaires », Dossier CEA «La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire» http://www.cea.fr/energie/tous-les-dossiers, (12/2008), p. 130*

***[CHA 59]*** ***Chateau H.****, « Propriétés thermodynamique des cristaux mixtes d'halogénures d'argent », CR Hebd. Séances Acad. Sci.,* ***249****) (1959), pp. 1887-1890*

***[CHA 62]*** ***Chateau H.****, « Etude des cristaux mixtes ternaires d'halogénures d'argent », CR Hebd. Séances Acad. Sci.,* ***254*** *(1962), pp. 1783-1785*

***[DU 08]*** ***Du X.H., Huang J.C.****, "New criterion in predicting glass forming ability of various glass-forming systems", Chin. Phys. Soc. B,* ***17*** *(2008), pp. 249-254*

***[GRO 92]*** ***Grosclaude F., Malugani J.P., Rousselot C., Mercier R., Tachez M.,*** *"Comportement thermique des verres $(AgPO_3)1-x-(AgI)x$. AgI inhibiteur de cristallisation", Journal de Physique IV, Colloque C2, supplément au Journal de Physique III,* ***2*** *(1992), pp. 215-218*

***[HAL 13]*** ***Hallbrucker A., Johari G.P.****, "Calorimetric relaxations and glass-transitions and glass-transition in AgI-$AgPO_3$ glasses", Phys. Chem. Glasses,* ***30*** *(1989), pp. 211-214*

***[HSU 10]*** ***Hsu S.M., Yung S.W., Brow R.K., Hsu W.L., Lu C.C., Wu F.B., Ching S.H.****, "Effect of silver concentration on the silver-activated phosphate glass", Mater. Chem. Phys.,* ***123*** *(2010), pp. 172-176*

***[LEE 68]*** ***Lee J.D.****, "Study of the Polymorphs of Silver Tripolyphosphate", J. Chem. Soc. A,* ***12*** *(1968), pp. 2681-268*

***[LOB 98]*** ***Lobartini J.C, Tan K.H., Pape C..****, "Dissolution of aluminum and iron phosphate by humic acids", Com. Soil Sci. Plant Anal.,* ***29*** *(1998), pp. 535-544*

***[LID 04]*** ***Lide D.R.****, Handbook of Chemistry and Physics, $85^{th}$ edn.(CRC PRESS, Boca Raton (Florida (USA)), (2004-2005)*

***[MUS 99]*** ***Mustarelli P., Tomasi C., Magistris A., Scotti S.****, "Water content and thermal properties of glassy silver métaphosphate: role of the preparation", J. Non-Cryst. Solids,* ***163*** *(1999), pp. 97-103*

***[TAK 72]*** ***Takahashi T., Ikeda S., Yamamoto O.****, "Solid-State Ionics-Solids with high ionic conductivity in the systems silver iodide-silver oxyacid salts", J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology,* ***119*** *[4] (1972), pp. 477-482*

***[UM 04]*** ***Um W., Serne R.J., Krupka K.M.****, "Linearity andReversibility of Iodide Asorption on Sediment from Handford, Washington Under Water-Saturated Conditions", Water Research,* ***28*** *(2004), pp. 2009-2016*

***[VID 10]*** ***Videau J-J., Le Flem G.****, "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), p 44*

# CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de déterminer une formulation de verre à bas point de fusion pour le conditionnement spécifique de l'iode. Cette matrice vitreuse, d'après le cahier des charges, doit être élaborable à basse température sans volatilisation d'iode, contenir un maximum d'iode (minimum 5 % massique), tout en ayant une température de transition vitreuse de supérieure à 100°C et une vitesse d'altération en régime initial la plus faible possible.

Le système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$, qui permet d'obtenir un taux d'incorporation en iode élevé associé à une absence de volatilisation au cours de l'élaboration, a constitué le point de départ de cette étude. Afin d'améliorer les propriétés thermiques et de durabilité chimique de ces verres, le système initial a été étendu par l'incorporation d'alumine dont le rôle est de renforcer la connectivité du réseau vitreux en raison d'une conformation octaédrique privilégiée dans les verres de phosphate. Cet ajout a nécessité une modification du protocole d'élaboration standard avec la réalisation de deux traitements thermiques, chacun suivi d'une trempe : le premier, à haute température (900-1000°C), permet l'incorporation de l'alumine et conduit à la formation d'une « fritte » appartenant au système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ ; le deuxième, à plus basse température (600-700°C), permet la digestion de l'iodure d'argent par la fritte sans volatilisation notable d'iode. Nous avons ainsi pu montrer qu'il était possible d'incorporer de l'iode sous forme d'iodure d'argent de façon homogène (sans formation d'agrégat) et sans volatilisation à l'élaboration jusqu'à un taux de 1 $g.cm^{-3}$ d'iode (20 % mass. en iode ou 30 % molaire en AgI) dans des verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$.

L'influence de trois facteurs sur l'organisation à l'échelle atomique et leur incidence sur les propriétés macroscopiques de ces matériaux ont plus particulièrement été suivis :

- La variation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$
- La variation du taux en iode
- La variation du taux en alumine

Le premier aspect a donc consisté en l'élaboration de matériaux dont le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ est compris entre 1 et 3. Nous avons pu montrer que, pour un rapport strictement inférieur à 2, pour une teneur en iode de 1 $g.cm^{-3}$, les matériaux sont des verres homogènes. La longueur de chaîne moyenne des unités phosphates constituant le réseau vitreux est alors inversement proportionnelle au rapport $Ag_2O/P_2O_5$ allant d'une longueur de chaîne moyenne de 3 tétraèdres pour le tripolyphosphate ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66) à une longueur virtuellement infinie dans le cas du métaphosphate ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1). Ceci se traduit macroscopiquement par une augmentation des propriétés thermiques ($T_g$ et stabilité thermique du verre) lorsque la longueur de chaîne augmente. Elles évoluent de 128 à 118°C pour la $T_g$ et de 0,75 à 0,69 pour le rapport $(T_x-T_g)/T_x$ respectivement pour les verres *1I-$AgPO_3$* et *1I-$Ag_5P_3O_{10}$*. En revanche, nous avons mis en évidence que la longueur des chaînes a un effet antagoniste sur la durabilité chimique du verre ; la vitesse initiale d'altération diminue de 25 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le verre *1I-$AgPO_3$* à 8,4 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le verre *1I-$Ag_5P_3O_{10}$* ce qui peut paraître a priori contradictoire. En effet, la diminution du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ correspond à une polymérisation du réseau plus importante (augmentation de la longueur moyenne des chaînes). Cependant, il en résulte également une augmentation de toutes les distances interatomiques moyennes (P-O, Ag-O, Ag-I) ce qui a pu être mis en évidence par RMN du phosphore et de

l'argent. Ce type de réseau, plus contraint, présente en définitive une sensibilité à l'hydrolyse plus importante ce qui diminue sa résistance à l'altération aqueuse.

Concernant la variation du taux en iode au sein des compositions, nous avons confirmé que lorsque ce taux augmente, le réseau phosphate subit une expansion de l'ordre de 37 % volumique pour 1 $g.cm^{-3}$ d'iode, ce qui a pour conséquence de diminuer la température de transition vitreuse (de 193°C à 128°C lors de l'ajout d'1 $g.cm^{-3}$ d'iode dans le verre $AgPO_3$) mais également, dans le cas de frittes cristallines ($Ag_4P_2O_7$ et $Ag_3PO_4$), d'augmenter la capacité à vitrifier en présence d'iode.

Afin d'améliorer les propriétés des verres de phosphate (propriétés thermiques et durabilité chimique), la possibilité d'ajouter un « agent de réticulation » est souvent décrite dans la littérature. Ce point n'a toutefois jamais été abordé à notre connaissance pour les verres de phosphates d'argent à l'iode. Nous avons donc quantifié l'impact d'un ajout d'alumine en fonction du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ et de la teneur en iode. Pour cela nous avons, pour chaque composition vitreuse, déterminé la limite apparente de solubilité de l'aluminium correspondant à la détection de cristallisations à base d'aluminium dans le matériau. Nous avons mis en évidence que dans les verres sans iode, la limite de solubilité de l'aluminium est inversement proportionnelle au rapport $Ag_2O/P_2O_5$ avec un maximum de 5 % molaires dans les verres de métaphosphate ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1). Nous avons également démontré que lors de l'insertion d'iode dans la structure vitreuse une partie de l'aluminium s'associe au phosphore pour former des cristaux de phosphate d'aluminium dont la composition $Al(PO_3)_3$, $AlPO_4$ ou $AgAlP_2O_7$, varie selon le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ et le taux d'aluminium initialement inséré dans la fritte. La formation de cristaux entraîne de fait une diminution du taux d'aluminium dans la fraction vitreuse, atteignant une limite de 0,4 % molaires en $Al_2O_3$ dans toutes les compositions contenant 1 $g.cm^{-3}$ d'iode et ceci quel que soit le rapport $Ag_2O/P_2O_5$. Malgré un faible taux en alumine conservé dans la fraction vitreuse, les corrélations aluminium-phosphore en RMN ont permis de montrer une contribution effective de l'aluminium à la réticulation du réseau phosphate en raison de la présence de liaisons P-O-Al. Le phénomène de cristallisation entraîne également une diminution du taux en phosphore dans le verre modifiant en partie les liaisons entre tétraèdres $PO_4^{3-}$(observé par corrélation $^{31}P$-$^{31}P$ en RMN). La diminution de ces taux en phosphore et aluminium dans la fraction vitreuse des verres contenant de l'iode tend à rendre l'effet de réticulation du réseau peu perceptible sur les propriétés thermiques et de durabilité chimique. Toutefois, lorsque le taux de cristallisation est faible et n'altère que marginalement la teneur en phosphore du verre, une amélioration des propriétés est observée en dépit d'une faible quantité d'$Al_2O_3$ dissoute dans le verre. C'est en particulier le cas des verres de tripolyphosphates $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66) qui présentent une diminution de la vitesse d'altération initiale en présence d'aluminium de 8,4 à 6 $g.m^{-2}.j^{-1}$.

En définitive, un faible rapport $Ag_2O/P_2O_5$, une faible teneur en iode ou la présence d'alumine permettent de garantir indépendamment l'un de l'autre une température de transition vitreuse des verres à l'iode supérieure à 100°C, température fixée pour l'étude sur la base d'un éventuel stockage en couche géologique. Cependant, la minimisation du volume de déchet à produire par conditionnement dans un verre de phosphate d'argent nous conduit à privilégier l'adaptation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$ ou la présence d'aluminium pour garantir ce paramètre plutôt que la faible teneur en iode. D'un autre côté, il a été démontré que le facteur prédominant sur la durabilité des verres du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ est le rapport $Ag_2O/P_2O_5$, ce dernier devant être le plus élevé possible (chaînes courtes). En effet, lors de nos tests de durabilité à fort progrès d'altération (60 jours), nous avons montré que le matériau résiduel obtenu après altération a une composition et une structure du type $AgI$-$Ag_4P_2O_7$-

$Al_2O_3$, soit un rapport $Ag_2O/P_2O_5$ le plus élevé que l'on puisse obtenir tout en conservant un caractère amorphe et en gardant une forte capacité de rétention d'iode en conditions d'altération (équivalente à près de 80 % at. de l'iode initialement incorporé). Un compromis doit donc être trouvé entre l'amélioration des propriétés thermiques et de durabilité sur la variation du rapport $Ag_2O/P_2O_5$. Nos travaux concluent que celui-ci se situe entre 1,66 et 2. Dans tous les cas, une réticulation effective du réseau phosphate accroît sa résistance au cours du régime initial d'altération.

## ORIENTATIONS FUTURES

Tout en restant dans le système $AgI\text{-}Ag_2O\text{-}P_2O_5\text{-}Al_2O_3$ pour l'élaboration de la matrice de conditionnement, il serait intéressant d'étudier spécifiquement le comportement du matériau issu de l'altération à long terme en tant que matrice de conditionnement primaire. Celui-ci a en effet montré de bonnes capacités de rétention de l'iode qu'il serait intéressant d'optimiser par une caractérisation structurale plus poussée. Des études en mode dynamique pourraient aussi permettre d'approfondir les connaissances sur la tenue à l'altération de ce type de verre.

Par ailleurs, au cours de l'étude nous avons montré que l'ajout d'aluminium à la composition des verres de phosphates d'argent à l'iode pouvait présenter un intérêt pour améliorer la résistance à l'altération des verres à chaînes de phosphore courtes, caractérisés par un rapport $Ag_2O/P_2O_5$ élevé. Cet effet reste toutefois limité en raison d'une incorporation de l'aluminium relativement faible dans ces matériaux. Il semble donc important de mieux appréhender le phénomène de cristallisation d'aluminophosphates en présence d'iode dans les verres de phosphates d'argent, qui conduit à une diminution de l'effet de réticulation du réseau phosphate vitreux. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait qu'$Al_2O_3$, oxyde basique s'associe facilement à $P_2O_5$ qui est acide. Par ailleurs, lors de l'insertion de l'iode, on observe une expansion du réseau et les liaisons les plus covalentes telles que les liaisons Al-O (énergie de liaison de 512 $kJ.mol^{-1}$) pourraient favoriser la formation et ségrégation de phases cristallines, contrairement aux liaisons ioniques ou iono-covalentes telles que les liaisons Ag-O ou P-O (énergie liaison de 213 et 335 $kJ.mol^{-1}$ respectivement). C'est pourquoi ce sont probablement les liaisons Al-O qui se réorganisent lors de l'incorporation d'AgI pour accommoder la contrainte résultante. Il s'ensuit la formation de cristallisations de structure $Al(PO_3)_3$, $AlPO_4$ ou $AgAlP_2O_7$ selon le motif structural dominant de la matrice vitreuse initiale (donc du rapport $Ag_2O/P_2O_5$).

Deux types de développement pourraient être envisagés pour améliorer cette limitation liée à l'alumine et rendre ainsi plus efficace la réticulation du réseau phosphate et par voie de conséquence sa résistance à l'altération aqueuse :

- La première voie serait le remplacement de l'aluminium par un élément à plus fort degré d'oxydation, afin de profiter d'un meilleur pouvoir réticulant. Néanmoins, peu d'études existent quant à la solubilité de tels éléments dans un verre du système $AgI\text{-}Ag_2O\text{-}P_2O_5$, aussi il serait intéressant de mieux comprendre ce qui limite cette solubilité.
- La deuxième voie serait le remplacement d'une partie de l'argent par un cation divalent pour améliorer la durabilité chimique et les propriétés thermiques. Mais là également se pose la question de la cristallisation potentielle induite par ces éléments.

On conçoit finalement que le développement de nouvelles matrices phosphatées pour le conditionnement de l'iode est limité par la solubilité des oxydes dans ces matrices, il serait donc pertinent pour la poursuite des travaux d'approfondir les connaissances amonts sur les cristallisations de ces matrices vitreuses, en particulier l'influence des ajouts d'oxydes.

# ANNEXES

## I. Densité des verres du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$

La densité des verres du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ a été mesurée sur solide grâce à un pycnomètre à hélium à température ambiante. Les valeurs reportées dans les tableaux 56 à 62 correspondent à la moyenne de 5 mesures.

*Tableau 56 : Densité des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$*

| Composition | Densité (+/- 0,005) |
|---|---|
| $AgPO_3$ | 4,51 |
| $Ag_5P_3O_{10}$ | 5,33 |
| $Ag_4P_2O_7$ | 5,64 |
| $Ag_3PO_4$ | 6,32 |

*Tableau 57 : Densité des matériaux du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$*

| Composition | Densité (+/- 0,005) |
|---|---|
| $1I$-$AgPO_3$ | 5,10 |
| $1I$-$Ag_5P_3O_{10}$ | 5,73 |
| $1I$-$Ag_4P_2O_7$ | 5,99 |
| $1I$-$Ag_3PO_4$ | 6,38 |

*Tableau 58 : Densité des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$*

| Composition | Densité (+/- 0,005) |
|---|---|
| $AgPO_3$-$3Al_2O_3$ | 4,52 |
| $AgPO_3$-$5Al_2O_3$ | 4,53 |
| $Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$ | 5,30 |
| $Ag_5P_3O_{10}$-$1,3Al_2O_3$ | 5,31 |
| $Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$ | 5,52 |
| $Ag_4P_2O_7$-$1,7Al_2O_3$ | 5.47 |

*Tableau 59 : Densité des matériaux du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$*

| Composition | Densité (+/- 0,005) |
|---|---|
| $1I$-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] | 5,17 |
| $1I$-[$AgPO_3$-$5Al_2O_3$] | 5,00 |
| $1I$-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] | 5,70 |
| $1I$-[$Ag_5P_3O_{10}$-$1,3Al_2O_3$] | 5,68 |
| $1I$-[$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$] | 5,90 |
| $1I$-[$Ag_4P_2O_7$-$1,7Al_2O_3$] | 5,88 |

*Tableau 60 : Densité des matériaux du système xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]*

| Composition xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] | Densité (+/- 0,005) |
|---|---|
| X = 0 | 4,52 |
| X = 0,2 | 4,66 |
| X = 0,4 | 4,74 |
| X = 0,6 | 4,89 |
| X = 0,8 | 4,99 |
| X = 1 | 5,17 |
| X = 1,2 | 5,20 |

*Tableau 61 : Densité des matériaux du système xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$]*

| Composition xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] | Densité (+/- 0,005) |
|---|---|
| X = 0 | 5,30 |
| X = 0,2 | 5,39 |
| X = 0,4 | 5,42 |
| X = 0,6 | 5,56 |
| X = 0,8 | 5,62 |
| X = 1 | 5,70 |
| X = 1,2 | 5,71 |

*Tableau 62 : Densité des matériaux du système xI-[$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$]*

| Composition xI-[$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$] | Densité (+/- 0,005) |
|---|---|
| X = 0 | 5,52 |
| X = 0,2 | 5,54 |
| X = 0,4 | 5,71 |
| X = 0,6 | 5,72 |
| X = 0,8 | 5,83 |
| X = 1 | 5,90 |
| X = 1,2 | 5,91 |

## II. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La construction d'une image en microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction rayonnement-matière. Quatre types de particules peuvent être induits après interaction du faisceau avec la matière (Figure 114) :

- *L'émission d'électrons secondaires (SE) :* ce sont des électrons de couches externes qui peuvent être éjectés du nuage électronique après interaction avec les électrons primaires. Ils sont majoritairement utilisés pour étudier la topographie de l'échantillon du fait de leur grande sensibilité à la surface du matériau.
- *L'émission d'électrons rétrodiffusés (BSE) :* ces électrons sont des électrons primaires ayant subi un certain nombre d'interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon. Ils ressortent donc de la cible avec une énergie relativement élevée, dans une direction peu différente de celle du faisceau incident. Ils sont utilisés afin d'obtenir un contraste de phase qui est dû à la sensibilité de ce type d'électron au numéro atomique des atomes de l'échantillon analysé.
- *L'émission d'électrons Auger :* lorsqu'un atome est ionisé, un électron d'une couche interne a été éjecté par choc avec un électron du faisceau primaire, il y a donc création d'un « trou ». Ce trou peut être comblé par un électron d'une couche supérieure, moyennant un dégagement d'énergie qui peut se faire sous la forme d'un photon X, ou bien être absorbé par un électron externe qui se trouvera, à son tour, éjecté ; ce dernier sera appelé électron Auger. Ces électrons Auger, de faibles énergies, sont caractéristiques de la nature de l'atome, ils seront donc utilisés pour déterminer la composition de l'échantillon et caractérisent également la nature des liaisons existantes (degré d'oxydation par exemple pour des liaisons ioniques).
- *L'émission de photons X :* les photons X proviennent de la désexcitation radiative d'un atome ionisé par le faisceau d'électrons primaires. Ils fournissent des informations sur la nature chimique de l'échantillon analysé.

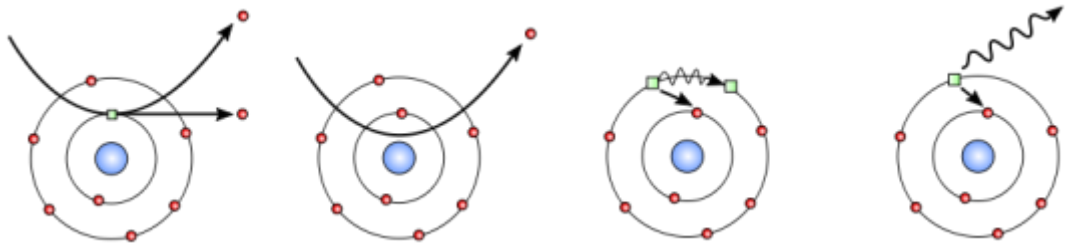


*Figure 114 : Intéractions électrons-matière avec de gauche à droite : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et photons X*

D'un point de vue instrumentation, le MEB (Figure 115) est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'une platine porte objet, de détecteurs et d'un système de vide.

Le principe du canon à électrons est d'extraire les électrons d'un matériau conducteur vers le vide où ils seront accélérés par une différence de potentiel. Il existe deux familles de canons qui sont classées selon le principe utilisé pour

extraire les électrons : l'émission thermo-ionique (filament de tungstène ou pointe en $LaB_6$) et l'émission par effet de champ (FEG : *Field Emission Gun*).

La fonction de la colonne électronique est de produire à la surface de l'échantillon une image virtuelle de la source, suffisamment réduite pour que la tache électronique obtenue (le spot) soit assez fine pour analyser l'échantillon avec la résolution requise. La colonne doit également contenir le dispositif de balayage qui comporte deux bobines de déflection qui génèrent des champs magnétiques transverses.

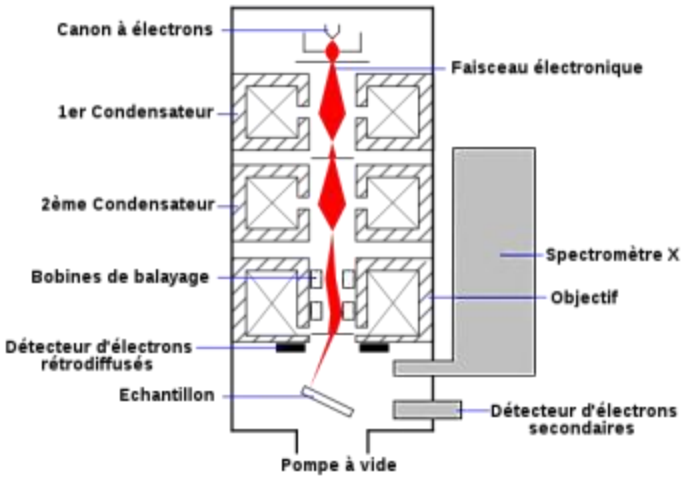



*Figure 115 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDXS.*

La détection des particules ou rayonnements secondaires peut être effectuée par différents dispositifs caractéristiques de la nature de ce qui est à détecter. Dans le cadre de cette étude, seront explicités le détecteur d'électrons secondaires, le détecteur d'électrons rétrodiffusés et le spectromètre X (encore appelé analyse dispersive en énergie ou EDXS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

*Le détecteur d'électrons secondaires :* ce type de détecteur est également appelé détecteur Everhart-Thornley (1 – Figure 117). Un détecteur de ce type est composé d'un scintillateur qui émet des photons sous l'impact d'électrons à haute énergie. Ces photons sont collectés par un guide de lumière et transportés vers un photomultiplicateur pour la détection. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200 à 400 V) attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, et ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur.

Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm de profondeur). De fait, la zone de réémission fait, à peu près, le même diamètre que le faisceau. La résolution théorique du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Afin de connaître la résolution réelle du microscope, il faudrait tenir compte des différents phénomènes d'aberration : chromatique, sphérique, astigmatisme, …

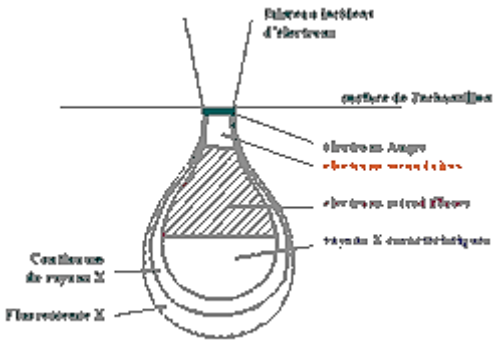


*Figure 116 : Poire de diffusion d'un faisceau électronique.*




*Figure 117 : Intérieur de la chambre d'un MEB Philips XL30 équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (1), d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (2) et d'une sonde EDXS (3).*

*Le détecteur d'électrons rétrodiffusés :* ce type de détecteur (2 – Figure 117) utilise le principe de la génération de paires électrons-trous. Dans un matériau semi-conducteur, un électron incident avec une énergie suffisante va créer des électrons libres et des trous qui se déplaceront dans des directions différentes, de telle sorte que la charge collectée sur l'électrode pourra être injectée dans un amplificateur de courant.

La quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent de l'échantillon dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique rétrodiffusée augmente avec le numéro atomique. Un contraste chimique apparaîtra, dans lequel les zones sombres représenteront les atomes légers. La résolution spatiale est de l'ordre de 100 nm à quelques µm (fonction de $E_0$, énergie des électrons primaires) pour ce type de détecteur.

*L'analyse dispersive en énergie :* Le détecteur utilisé ici pour ce type d'analyse est composé d'un semi-conducteur de silicium dopé au lithium. Son mode de fonctionnement est basé sur l'ionisation et la création de paires électrons-trous. Le nombre N de paires créées sera proportionnel à l'énergie E du photon X, donc à l'énergie de la transition électronique source de l'émission X. Un analyseur multicanaux permet alors de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon.

## III. Analyse par microsonde électronique

La composition chimique des précurseurs et matériaux synthétisés a été analysée par microsonde électronique de Castaing CAMECA SX 100 disponible à la Fédération Chevreuil sur le site de l'ENSCL (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille).

La microsonde est dotée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDXS) pour permettre la détection des éléments allant du béryllium à l'uranium avec possibilité de cartographie X. Cette technique permet une analyse élémentaire quantitative d'échantillons massifs et poudres, avec une zone d'analyse de l'ordre du micron cube et une sensibilité de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

Les analyses (imagerie, quantification, et cartographie X) ont été effectuées en respectant les paramètres énumérées dans le tableau 63.

*Tableau 63 : Tableau des paramètres d'analyses microsonde*

| | Imagerie | Quantification | Cartographie |
|---|---|---|---|
| Tension d'accélération | 15 kV | 15 kV | 15 kV |
| Intensité | 20 nA | 20 nA | 40 nA |
| Défocalisation, Spot | 1 µm | 20 µm | 20 µm |
| Autres | | Compensation de migration | |

Pour la quantification, quatre témoins ont été employés :

- Argent : Ag
- Phosphore : Apatite de composition molaire $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$ avec des traces de Cl (composition massique exacte : Ca, 39,02 % ; P, 18,31 % ; O, 38,92 % ; F, 3,40 % ; Cl, 0,04 %)
- Aluminium : Orthoclase de composition molaire $KAlSi_3O_8$ avec des traces de Na, Mg, Ca et Fe (composition massique exacte : K, 14,01 % ; Al, 8,99 % ; Si, 30,41 % ; O, 45,75 % ; Na, 0,24 % ; Mg, 0,02 % ; Ca, 0,02 % ; Fe, 0,54 %)
- Iode : Verre de composition massique, Ag, 24,6 % ; P, 10,5 % ; I, 7, % ; O, 50,9 %

# IV. Diffraction par Rayon X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des phases cristallines d'un échantillon. L'arrangement périodique des atomes caractéristiques des composés cristallisés définit des plans réticulaires qui permettent la diffraction des rayons X. La variation de l'angle d'incidence θ des rayons X permet d'obtenir une signature caractéristique de l'arrangement atomique d'un cristal selon la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \qquad (1)$$

où n correspond à l'ordre de diffraction, $d_{hkl}$ est la distance inter-réticulaire, distance entre 2 plans consécutifs de la famille de plans d'indices de Miller h k l, et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X. L'assignation des différentes phases cristallisées est ensuite réalisée par comparaison avec une base de données (*e.g.* suite logicielle DIFFRAC PLUS Evaluation, Brüker AXS, base JCPDS).

L'absence d'arrangement périodique dans les matériaux amorphes ne permet pas ce phénomène de diffraction. Cette technique permet donc également de différencier les composés amorphes et cristallisés et de les quantifier au sein d'un même échantillon (Analyse par la méthode de Rietveld). La méthodologie suivante a été appliquée pour la quantification en présence d'amorphe :

1. Choix d'un étalon interne ($LaB_6$) compatible avec les cristallisations observées

2. Ajustement de la quantité nécessaire d'étalon par ajouts successifs d'étalon dans une poudre de verre tamisée afin d'égaler les intensités de l'étalon et de la cristallisation principale (entre 5 et 10 % mass. $LaB_6$ selon les cas).

4. Acquisition du diffractogramme du verre avec étalon et d'un échantillon de $LaB_6$ afin de déterminer la fonction instrumentale.

5. Analyse par affinement Rietveld (*e.g.* suite logicielle FullProf, LLB-LCSIM).

La nature des phases cristallisées a été identifiée via un diffractomètre Philips Panalytical DY1215 en configuration Bragg-Brentano (θ-θ), équipé d'un passeur d'échantillons 15 positions. L'anode utilisée est une anode de cuivre (Kα λ = 1,5418°; 40kV ; 30 mA). Le détecteur utilisé est un détecteur linéaire. Les mesures ont été effectuées dans la gamme 10-70° avec un pas de 0,017° $(2\theta)$ et un temps de comptage de 0,3 à 2 secondes par pas.

# V. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une technique d'analyse structurale de l'environnement chimique local d'un noyau. A la différence de la diffraction des rayons X, elle est bien appropriée pour la détermination de structure de composés amorphes puisqu'ils ne présentent qu'un ordre à courte distance. Elle repose sur la propriété des noyaux à posséder un spin nucléaire I et l'existence d'un moment magnétique nucléaire individuel $\mu$ lié à $I$ par la relation vectorielle :

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma \hbar \vec{I}}{2\pi} \qquad (2)$$

avec γ le rapport gyromagnétique du noyau étudié, h la constante de Planck et $I$ le moment cinétique propre ou spin de l'isotope considéré.

Seuls les noyaux qui possèdent un spin I non nul sont observables en RMN (nombre de masse A et/ou nombre de charge Z impair). On peut distinguer les noyaux dipolaires possédant un spin 1/2 ($^{1}$H, $^{13}$C, $^{31}$P, etc.) et les noyaux quadripolaires de spin supérieur à 1/2 ($^{17}$O, $^{23}$Na, $^{27}$Al, etc.).

Interaction en RMN du solide

La RMN du solide est sensible à plusieurs interactions qui ont un caractère isotrope et anisotrope qui dépend de l'orientation des cristallites par rapport au champ statique $B_0$. Cette anisotropie est moyennée dans le cas des composés liquides par les mouvements browniens. Seul le caractère isotrope des interactions est alors observé. A l'opposé, l'absence de mouvements browniens en phase solide ne permet pas de moyenner cette anisotropie, ce qui a pour conséquence de fournir des spectres mal résolus (pics élargis).

Les différentes interactions intervenant sont décrites ci-dessous [*MAC 02*] :

L'**effet Zeeman** (~$10^7$-$10^9$ Hz) apparaît dans un champ magnétique extérieur nul, lorsque les états de spin ont des énergies très proches. On dit qu'ils sont dégénérés. Or lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique (produit par un aimant), les différents moments magnétiques μ de l'échantillon s'orientent suivant les directions parallèle et antiparallèle au champ. A chacune de ces orientations correspond un niveau d'énergie. Le système est alors considéré à l'équilibre et il y a levée de dégénérescence des états de spin.

L'**interaction de déplacement chimique** (~$10^3$-$10^4$ Hz) trouve son origine dans l'interaction entre $B_0$ et le nuage électronique du noyau. Le champ magnétique créé par cette interaction s'ajoute à $B_0$ et le noyau subit l'influence du champ résultant. La fréquence de résonance associée v, s'exprime de la façon suivante :

$$\nu = \nu_0 (1 - \sigma) \qquad (3)$$

avec $v_0$ la fréquence de Larmor du noyau et σ la constante d'écran.

Le déplacement chimique est déduit de la fréquence de résonance par la relation suivante :

$$\delta (ppm) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \qquad (4)$$

avec $v_{ref}$ la fréquence de résonance d'un composé de référence.

L'**interaction dipolaire** (~$10^3$-$10^4$ Hz) représente le couplage par l'espace entre les moments magnétiques de deux noyaux. Elle dépend directement de la distance entre les deux noyaux et des rapports gyromagnétiques des noyaux impliqués.

L'**interaction de couplage scalaire** (couplage J) (<100Hz) traduit l'interaction entre spins nucléaires liés chimiquement.

L'**interaction quadripolaire** (~$10^6$-$10^8$ Hz) est présente pour les noyaux de spin nucléaire supérieur à 1/2 qui possèdent un moment quadripolaire électrique Q provenant d'une répartition non sphérique des charges du noyau. L'interaction de ce moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique lié à l'environnement du noyau, donne naissance à l'interaction quadripolaire. Elle est non négligeable par rapport à l'effet Zeeman et son traitement nécessite un développement du second ordre.

La technique MAS (Magic Angle Spinning ou rotation à l'angle magique) est utilisée pour diminuer le caractère anisotrope des résonances caractéristiques des composés solides. Elle permet de moyenner à zéro les contributions anisotropes des interactions (hormis l'interaction quadripolaire) par la mise en rotation de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle θ avec la contribution du champ $B_0$. Pour une valeur de θ égale à 54,74°, le terme ($3\cos^2\theta$-1) représentant la partie anisotrope des interactions est nul. Si la fréquence de rotation est supérieure à la fréquence des interactions qui élargissent le spectre alors ces dernières présentent des résonances fines qui permettent d'obtenir des informations chimiques sur l'échantillon.

Pour notre travail de thèse, les analyses RMN ont été effectuées en majorité sur un spectromètre 9,4 T (400 MHz). Seules des analyses, sur le noyau aluminium ont été faites sur un spectromètre 18,8 T (800 MHz) car la montée en champ permet de diminuer l'élargissement quadripolaire du noyau $^{27}$Al (I = 5/2).

Les caractérisations du noyau $^{31}$P (I = 1/2) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker DSX 400 équipé d'un aimant de 9,4 T et opérant à une fréquence de Larmor de 162 MHz. Le rotor utilisé était un rotor de 4 mm de diamètre en $ZrO_2$ mis en rotation à une fréquence entre 10 et 12,5 kHz. 8 scans ont été acquis avec un temps de relaxation de 120 secondes, une durée d'impulsion de 2,5 µs et un angle de pulse de $\pi/2$. La référence utilisée est une solution composée à 85 % d'$H_3PO_4$.

Les caractérisations du noyau $^{27}$Al (I = 5/2) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AVANCE III 800 équipé d'un aimant de 18,8 T et opérant à une fréquence de Larmor de 208,7 MHz. Le rotor utilisé était un rotor de 3,2 mm de diamètre en $ZrO_2$ mis en rotation à une fréquence de 24 kHz. Entre 512 et 1024 scans ont été acquis avec un temps de relaxation de 1 seconde, une durée d'impulsion de 1 µs et un angle de pulse de $\pi/2$. La référence utilisée est de l'$Al(NO_3)_3$ à 1 mol.$L^{-1}$ ($\delta_{iso}$ = 0 ppm).

Les caractérisations du noyau $^{109}$Ag (I = 1/2) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker DSX 400 équipé d'un aimant de 9,4 T et opérant à une fréquence de Larmor

de 37,2 MHz. Le rotor utilisé était un rotor de 7 mm de diamètre en $ZrO_2$ mis en rotation à une fréquence de 4,5 kHz. Entre 128 et 2048 scans ont été acquis avec un temps de relaxation de 120 secondes, une durée d'impulsion de 8 µs et un angle de pulse de $\pi$ 2. La référence utilisée est une solution composée d'$AgNO_3$ à 9 mol.$L^{-1}$.

Expériences de corrélation

Des séquences en 2D ont été effectuées pour mettre en évidence les liaisons entre les tétraèdres phosphore (corrélation homonucléaire BABA (BAck to BAck)) $^{31}P$-$^{31}P$ mais également pour mettre en évidence les aluminiums situés dans l'environnement proche du phosphore (corrélation hétéronucléaire *{$^{27}Al$}-$^{31}P$*).

Les séquences de corrélation homonucléaire BABA (Back to Back) $^{31}P$-$^{31}P$ ont été réalisées sur un spectromètre Bruker DSX 400 équipé d'un aimant de 9,4 T et opérant à une fréquence de Larmor de 162 MHz. Le rotor utilisé était un rotor de 4 mm de diamètre en $ZrO_2$ mis en rotation à une fréquence de 12,5 kHz. 32$t_1$ scans de 200 ms ont été acquis avec 32 accumulations par tranche, un temps de relaxation de 30 secondes, une durée d'impulsion de 3,6 µs et un angle de pulse de $\pi$ 2. La référence utilisée est une solution composée à 85 % d'$H_3PO_4$.

Les séquences de corrélation hétéronucléaire *{$^{27}Al$}-$^{31}P$*) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker DSX 400 équipé d'un aimant de 9,4 T et opérant à une fréquence de Larmor de 162 MHz pour le noyau $^{31}P$ et 208,7 MHz pour le noyau $^{27}Al$. Le rotor utilisé était un rotor de 3,2 mm de diamètre en $ZrO_2$ mis en rotation à une fréquence de 12,5 kHz. 51200 scans ont été acquis avec un temps de relaxation de 0,5 secondes, un angle de pulse de $\pi$ 2 quel que soit le canal et une durée d'impulsion de 2500 µs pour le canal $^{31}P$ et de 3 µs pour le canal $^{27}Al$.

# VI. Spectroscopie EXAFS

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) repose sur des phénomènes d'interactions photon X-matière.

L'échantillon est soumis à un flux de photons X ce qui entraîne, par absorption d'une partie des photons, l'excitation ou l'ionisation d'un électron de cœur (couche K, L, ou M) de l'atome sondé. Cette absorption dépend de l'énergie du rayonnement incident.

Les spectres acquis expérimentalement représentent la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie incidente et peut être découpé en trois régions : le préseuil, la région du XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et la région de l'EXAFS (Figure 118).

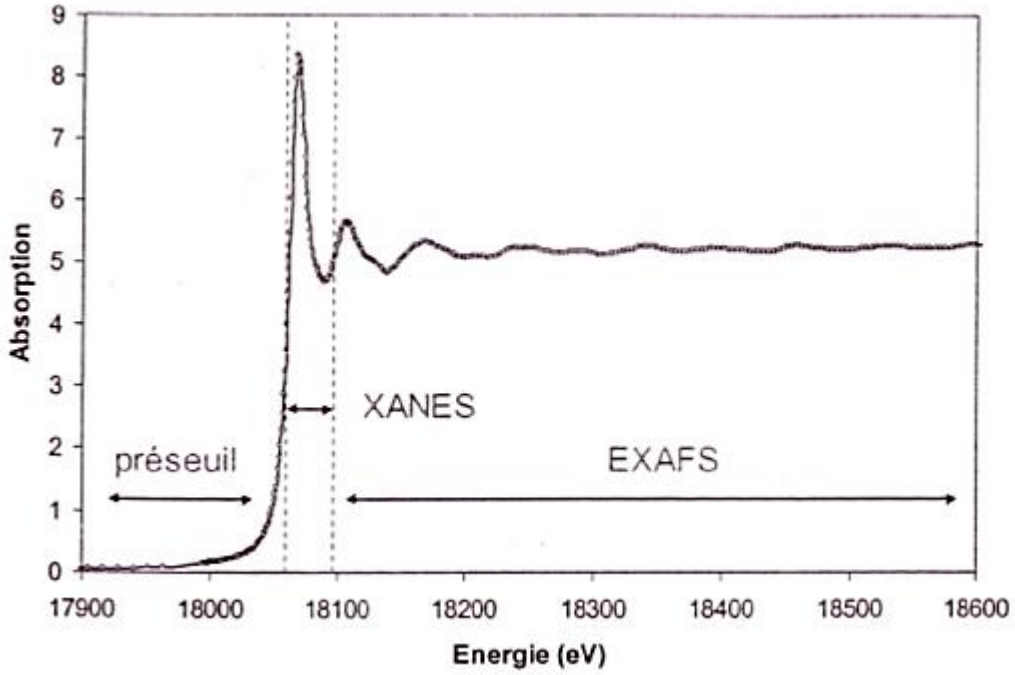



*Figure 118 : Exemple de spectre d'absorption X*

L'énergie délimitant le passage du pré-seuil au XANES correspond au seuil d'absorption de l'élément absorbant. Dans notre étude, le seuil $L_{III}$ de l'iode, correspondant à une énergie ($E_0$) de 4580eV, a été utilisé. Seules les zones XANES et EXAFS ont été exploitées.

La zone XANES, sensible à la structure électronique externe, permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément absorbeur.

La zone EXAFS permet quant à elle de déterminer l'environnement (nombre d'atome et distance) de l'atome absorbeur après traitement du spectre expérimental selon le processus suivant :

- Extraction des modulations EXAFS (fonction χ(E)) du spectre d'absorption puis étude de ces oscillations en fonction du vecteur d'onde k des photoélectrons (fonction χ(k)).
- Traitement du signal χ(k) par utilisation de la transformée de Fourier. Le module de la transformée de Fourier, appelé distribution radiale, est constitué d'un ensemble de pics correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome absorbeur.

- Chacune des composantes de la transformée de Fourier est sélectionnée (filtrage) et la transformée de Fourier inverse leur est appliquée. Les oscillations ainsi extraites sont ajustées avec des oscillations calculées en utilisant les fonctions de phase et d'amplitude (paramètres électroniques) obtenues par calcul *ab-initio* et/ou par analyse d'un système modèle structuralement proche (ce qui a été le cas dans ces travaux).
- A partir de cette modélisation, sont déterminées, pour chaque composantes, les paramètres structuraux ($N_i$, $d_i$ et $\sigma_i$) pour chacune des sphères. $N_i$, $d_i$ et $\sigma_i$ correspondent respectivement au nombre de voisin de type i, à la distance $d_i$ entre l'atome i et l'atome absorbeur, et au facteur de Debye-Waller pour le chemin de diffusion i (désordre statistique et thermique).

  Le traitement des spectres EXAFS a été réalisé avec la suite logicielle Athéna/Artémis équipée de la version 6.0 de FEFF.

# VII. Analyse DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (connue sous son acronyme anglais DSC) consiste à chauffer dans des conditions analogues, deux récipients reliés chacun à un thermocouple.

L'un des récipients contient le matériau à analyser, le deuxième est vide.

La différence de flux chaleur entre les deux échantillons est mesurée par deux thermocouples qui sont situés sous chaque creuset. Les transformations physiques ou chimiques de l'échantillon s'accompagnent d'un dégagement (réaction exothermique) ou d'une absorption de chaleur (réaction endothermique). La température du creuset contenant le matériau à analyser va alors présenter une température différente de celle du récipient vide. La mesure va donc consister en l'évaluation de la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et le récipient vide en fonction de la température appliquée.

Les phénomènes décelables en DSC sont :

- Les transformations endothermiques : fusion, vaporisation, sublimation, oxydoréduction, absorption, transition vitreuse…
- Les transformations exothermiques : cristallisation, oxydation, décomposition...

Dans notre thèse, les mesures DSC ont été effectués à 10°C/min, sous un flux d'azote après mise de 20 mg d'échantillon dans un creuset en alumine.

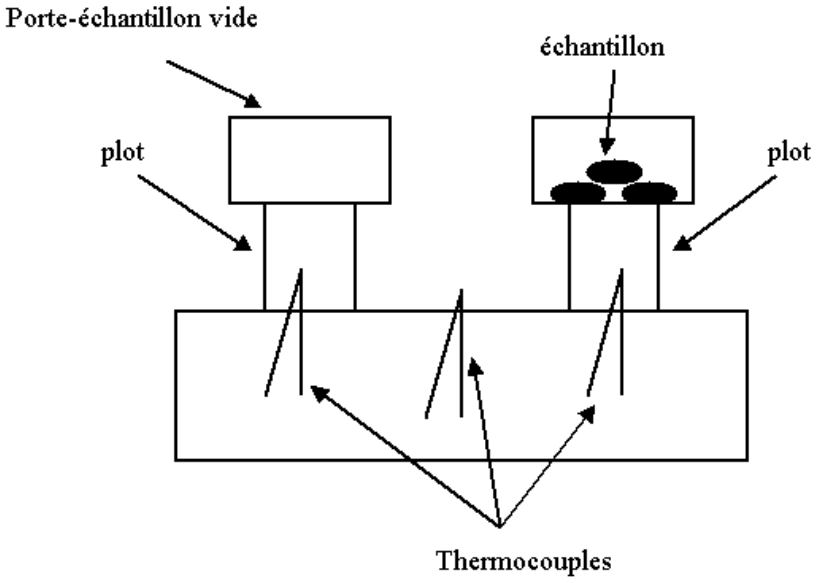



*Figure 119 : Schéma de principe d'un appareil DSC*

# VIII. Tests de lixiviation

Pour la mesure de durabilité chimique des verres, un test à court terme (6 jours), destiné à la détermination de la vitesse initiale d'altération, et un test à plus long terme (60 jours) ont été effectués en mode statique.

Les tests en mode statique ont été privilégiés aux tests en mode dynamique (comme les tests de type Soxhlet) principalement en raison de leur plus grande simplicité de mise en œuvre. Les tests à court terme ont été réalisés sur une durée de 6 jours avec un faible rapport surface de matériau sur volume de solution (S/V de 0,1 $cm^{-1}$) pour limiter la concentration des espèces relâchées en solution et ainsi diminuer le risque de précipitations secondaires liées à l'atteinte de conditions de saturation. Les tests à long terme ont été réalisés sur 60 jours à fort rapport S/V (S/V de 80 $cm^{-1}$) afin de pouvoir discerner les phénomènes propres à l'altération à long terme (après atteinte des conditions de saturation) et ainsi sortir du régime de dissolution initial.

Les températures choisies ont été retenues compte tenu du fait que l'iode n'est pas un déchet thermogène et de conditions de température majorantes au niveau du site de stockage. Ainsi, il a été choisi de sélectionner des températures entre 30 et 50°C (température maximale correspondant à la température externe des colis de verre de haute activité après resaturation du site en eau et corrosion des conteneurs en acier, soit après quelques milliers d'années).

## 1. Protocole à faible progrès d'altération : altération à court terme (vitesse de dissolution initiale $V_0$)

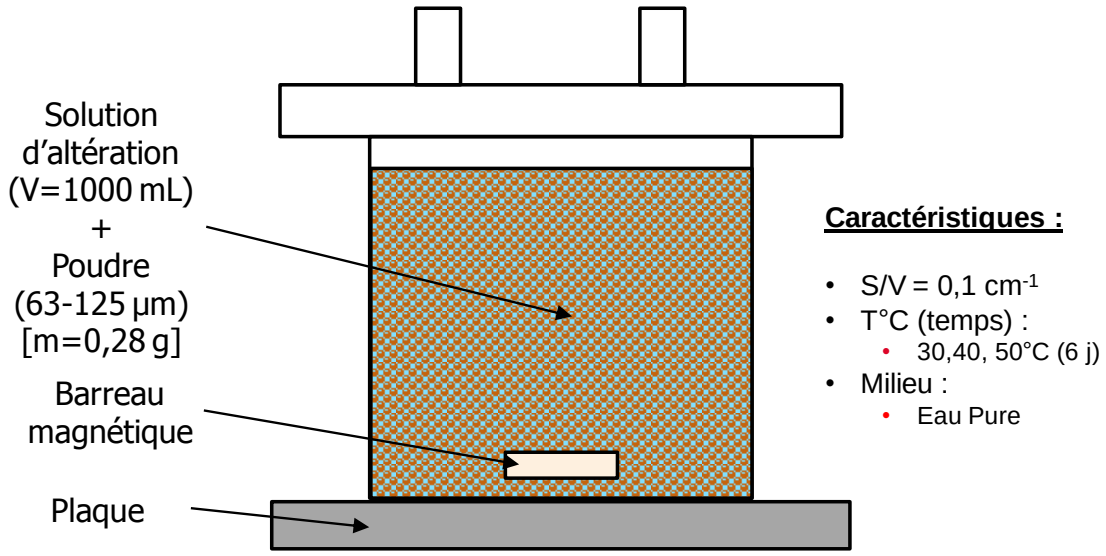



*Figure 120 : Schéma du test en Savillex® pour la détermination de la vitesse initiale d'altération*

La figure 120 illustre le protocole du test effectué en Savillex® afin de déterminer la vitesse initiale d'altération en fonction de la température. Le verre, sous forme de grains de granulométrie 63-125 µm, est placé dans une enceinte fermée d'une contenance de 1000 mL d'eau munie de bouchons afin de pouvoir effectuer des prélèvements de solution d'altération durant le test. Compte tenu de la granulométrie, la masse de poudre a été calculée afin de respecter un faible rapport surface de verre sur volume de solution, d'environ 0,1 $cm^{-1}$. Les études ont été réalisées à trois températures (respectivement 30, 40 et 50°C) afin d'estimer l'énergie d'activation de la vitesse d'altération initiale.

Afin d'éviter autant que faire se peut des sursaturations locales pouvant être la source de précipitations secondaires, la suspension (poudre + eau) est mise en agitation grâce à un barreau magnétique. Une dizaine de prélèvements est effectuée au cours du test avec des échéances plus rapprochées aux premiers instants. A chaque échéance, une mesure du pH et deux prélèvements sont effectués, dont l'un, non acidifié est utilisé à la seule fin du dosage de l'iode.

A l'issue des essais, la poudre restante est caractérisée par diffraction des rayons X et les solutions analysées par ICP-AES (laboratoire de chimie marine à l'Université Lille 1).

Remarques :

- La vitesse de dissolution initiale est déterminée sur la base d'un élément traceur.
- Dans les systèmes considérés, l'argent, très sensible aux précipitations secondaires (il est incorporé dans toutes les phases cristallines néoformées), est utilisé afin de définir la fin apparente du régime de dissolution initial et peut être considéré comme traceur pour des échéances antérieures.
- Dans une moindre mesure, le phosphore, sous réserve de l'absence de cristallisations d'alumino-phosphate au sein du verre élaboré, peut également être utilisé comme traceur pour des échéances antérieures à la fin du régime initial d'altération.

## 2. Protocole à fort progrès d'altération : altération à long terme

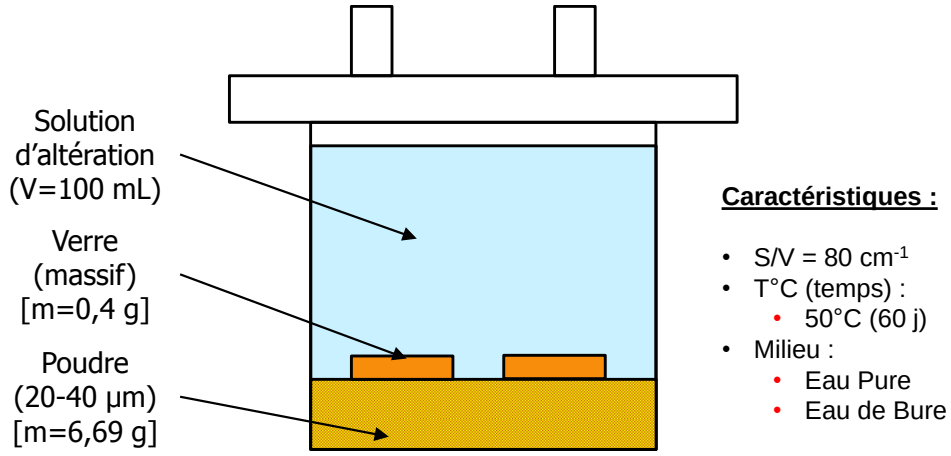



*Figure 121 : Schéma du test en Savillex® pour la détermination de la vitesse à fort progrès d'altération*

La figure 121 illustre le protocole du test effectué en Savillex afin de déterminer la vitesse à fort progrès d'altération en fonction du milieu. Le verre, sous forme de grains de granulométrie 20-40 µm et de deux massifs, a été placé dans une enceinte fermée d'une contenance de 100 mL d'eau munie de bouchons afin de pouvoir effectuer des prélèvements de solution d'altération durant le test. Compte tenu de la granulométrie, la masse de poudre a été calculée afin de respecter un fort rapport surface de verre sur volume de solution (S/V), d'environ 80 $cm^{-1}$. La surface cumulée des massifs est proche 130 $mm^2$ soit une contribution négligeable à la surface développée par le solide qui est d'environ 0,8 $m^2$. Ceci implique que le fort S/V est essentiellement dû à la surface des grains. Par conséquent, ceux-ci sont les principaux contributeurs au relâchement des éléments en solution.

Par ailleurs, les études ont été réalisées à 50°C dans deux environnements différents : l'eau pure et l'eau de Bure. L'eau de Bure est une solution aqueuse

caractéristique de la composition de l'eau à l'équilibre avec la roche argileuse du milieu callovo-oxfordien du site de Bure où est situé le laboratoire souterrain de démonstration de l'ANDRA pour les études sur le stockage en couche géologique des déchets nucléaires. Cette solution est essentiellement à base de sulfates, sodium et calcium. Sa concentration est présentée dans le tableau ci-dessous :

*Tableau 64 : Tableau de composition de l'eau de Bure*

| Elément | S | Na | Ca | Mg | Cl | K | Sr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentration ($mg.L^{-1}$) | 1357 | 972 | 401 | 96,5 | 53,1 | 40,5 | 22,1 |

L'étude a duré 60 jours afin d'obtenir une dizaine de points et ainsi déterminer la vitesse à fort progrès d'altération. A chaque échéance, une mesure du pH et deux prélèvements ont été effectués de la même manière que pour l'étude du régime d'altération initial.

A l'issue des essais, la poudre restante a été caractérisée par diffraction des rayons X et les solutions analysées par ICP-AES (laboratoire de chimie marine à l'Université Lille 1).

## 3. Analyse des solutions d'altération

Les analyses par ICP des solutions d'altération donnent la concentration en solution de chacun des éléments. La perte de masse normalisée correspond à la masse de matériau solubilisée par unité de surface en considérant une altération congruente à l'élément « i » selon l'équation suivante :

$$PMN_i \ g.m^{-2} = \frac{3\times(1- \ 1-\%alt._i \ ^{1 \ 3})}{S_{BET}} \qquad (5)$$

- $PMN_i$ est la perte de masse normalisée calculée pour l'élément i.
- $S_{BET}$ représente la surface mesurée par BET en $m^2.g^{-1}$.
- %alt.$_i$ est la fraction de verre altérée sur la base de l'élément i :

$$\frac{C_i^t \times V^t + \ \sum_{a=1}^{t-1} C_i^a \times V^a}{m_{verre} \times \%mass._i} \qquad (6)$$

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

De la perte de masse normalisée sur la base du relâchement de l'élément i, la vitesse initiale d'altération ($V_0$) est déduite selon l'équation :

$$V_i = \frac{PMN_{i, \ t} - PMN_{i, \ t \ initial}}{t \ - t_{initial}} \qquad (7)$$

- V représente la vitesse d'altération en $g.m^{-2}.j^{-1}$ sur la base du relâchement de l'élément i.
- $PMN_{i,\ t}$ est la perte de masse normalisée sur la base de l'élément i (en $g.m^{-2}$) à l'échéance t (en j) (t>t initial).

Remarque : $t_{initial}$ peut posséder un caractère virtuel si cette « échéance » est prise au zéro de l'axe du temps ; dans ce cas, par convention, on considère que $PMN_{i,\ t\ initial}$ vaut 0.

## 4. Récapitulatif des données ICP

Lors des tests d'altération à faible S/V ( = 0,1 $cm^{-1}$) lors de chaque échéance, deux prélèvements de 3 mL chacun ont été effectués. L'un a été effectué pour mesurer l'iode relâché en solution, l'autre pour mesurer les autres éléments. Préalablement à la mesure par ICP, ce dernier a été acidifié par ajout de 30 µL d'$HNO_3$ (15N).

Pour les tests d'altération à fort S/V ( = 80 $cm^{-1}$) lors de chaque échéance, deux prélèvements de 0,7 mL chacun ont été effectués. Dans celui pour la mesure de l'iode, 2 mL d'eau milli-Q (18,2 MΩ) ont été ajoutés. Pour l'autre prélèvement, chaque solution a été acidifiée par ajout de 2 mL d'$HNO_3$ (0,5N).

Les tableaux 65 à 71 présentés ci-après reportent les données de concentration des éléments mesurés en solution à chaque échéance. Les limites de détection en solution pour chaque élément en ICP sont respectivement de 0,025 ppm pour l'argent, 0,1 ppm pour le phosphore, 0,1 ppm pour l'iode et 0,01 ppm pour l'aluminium. L'écart type sur chaque mesure est de 1 %.

*Tableau 65 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme des verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 50°C).*

| Echéances | 1I-$AgPO_3$ | | | 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ag (ppm) | P (ppm) | I (ppm) | Ag (ppm) | P (ppm) |
| 2 h | 6,87 | 2,95 | 0,495 | 5,02 | 1,02 |
| 3 h | 6,67 | 3,11 | 0,742 | 6,67 | 1,41 |
| 4 h | 6,46 | 3,24 | 0,849 | 7,40 | 1,56 |
| 5 h | 5,97 | 3,33 | 1,10 | 8,16 | 1,78 |
| 6 h | 4,98 | 3,44 | 0,857 | 8,30 | 1,85 |
| 7 h | 5,14 | 3,51 | 0,763 | 8,51 | 1,96 |
| 8 h | 4,68 | 3,56 | 0,976 | 8,74 | 2,04 |
| 1 j | 4,92 | 4,67 | 0,802 | 11,4 | 2,89 |
| 1,3 j | 7,26 | 5,24 | 1,55 | 12,2 | 3,15 |
| 2 j | 9,65 | 6,28 | 1,68 | 15,0 | 3,87 |
| 2,3 j | 11,4 | 6,92 | 1,73 | 16,2 | 4,14 |
| 3 j | 14,2 | 7,83 | 2,06 | 17,2 | 4,53 |
| 3,3 j | 16,0 | 8,37 | 1,64 | 17,5 | 4,72 |

*Tableau 66 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme des verres 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 50°C).*

| Echéances | 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] | | | | 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) | I (ppm) | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) |
| 2 h | 11,2 | 4,43 | 0,0636 | 1,06 | 5,22 | 0,652 | 0,0100 |
| 3 h | 11,1 | 4,98 | 0,0747 | 1,59 | 7,11 | 0,861 | 0,0100 |
| 4 h | 12,2 | 5,33 | 0,0814 | 1,15 | 8,35 | 1,00 | 0,0100 |
| 5 h | 12,4 | 5,73 | 0,0900 | 1,20 | 9,48 | 1,15 | 0,0130 |
| 6 h | 12,8 | 6,04 | 0,0933 | 2,01 | 10,7 | 1,25 | 0,0249 |
| 7 h | 11,7 | 6,03 | 0,0904 | 2,04 | 10,7 | 1,36 | 0,0173 |
| 8 h | 13,2 | 6,36 | 0,0913 | 1,61 | 12,2 | 1,51 | 0,0214 |
| 1 j | 24,7 | 9,73 | 0,1292 | 1,50 | 18,4 | 2,28 | 0,0373 |
| 1,3 j | 31,7 | 11,3 | 0,1414 | 1,52 | 19,7 | 2,53 | 0,0478 |
| 2 j | 35,7 | 12,5 | 0,1532 | 0,345 | 21,0 | 2,75 | 0,0617 |
| 2,3 j | 36,2 | 12,9 | 0,1557 | 0,995 | 21,8 | 2,90 | 0,0707 |
| 3 j | 37,5 | 13,6 | 0,1657 | 0,534 | 24,4 | 3,32 | 0,0772 |
| 3,3 j | 37,5 | 13,8 | 0,1678 | 0,503 | 24,8 | 3,43 | 0,0815 |

*Tableau 67 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme des verres 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 50°C).*

| Echéances | 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | | 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) |
| 2 h | 1,51 | 0,354 | 0,0178 | 5,22 | 0,652 | 0,0100 |
| 3 h | 3,64 | 0,749 | 0,0338 | 7,11 | 0,861 | 0,0100 |
| 4 h | 5,48 | 1,10 | 0,0446 | 8,35 | 1,00 | 0,0100 |
| 5 h | 5,82 | 1,23 | 0,0514 | 9,48 | 1,15 | 0,0130 |
| 6 h | 6,64 | 1,41 | 0,059 | 10,7 | 1,25 | 0,0249 |
| 7 h | 6,62 | 1,52 | 0,0652 | 10,7 | 1,36 | 0,0173 |
| 8 h | 8,52 | 1,82 | 0,0852 | 12,2 | 1,51 | 0,0214 |
| 1 j | 10,9 | 2,50 | 0,123 | 18,4 | 2,28 | 0,0373 |
| 1,3 j | 11,6 | 2,78 | 0,139 | 19,7 | 2,53 | 0,0478 |
| 2 j | 12,6 | 3,11 | 0,160 | 21,0 | 2,75 | 0,0617 |
| 2,3 j | 13,9 | 3,45 | 0,176 | 21,8 | 2,90 | 0,0707 |
| 3 j | 12,9 | 3,83 | 0,197 | 24,4 | 3,32 | 0,0772 |
| 3,3 j | 14,6 | 3,83 | 0,220 | 24,8 | 3,43 | 0,0815 |

*Tableau 68 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme du verre 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 30°C et 40°C).*

| 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Echéances | 30°C | | | 40°C | | |
| | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) |
| 2 h | 2,35 | 0,470 | 0,0156 | 2,83 | 0,529 | 0,0111 |
| 3 h | 3,28 | 0,667 | 0,0207 | 3,94 | 0,756 | 0,024 |
| 4 h | 4,22 | 0,865 | 0,0299 | 4,33 | 0,932 | 0,0365 |
| 5 h | 5,45 | 1,10 | 0,0367 | 5,31 | 1,07 | 0,0312 |
| 6 h | 5,80 | 1,18 | 0,0395 | 6,18 | 1,21 | 0,0371 |
| 7 h | 5,96 | 1,30 | 0,0499 | 6,45 | 1,32 | 0,0411 |
| 8 h | 6,23 | 1,35 | 0,0477 | 6,24 | 1,41 | 0,0473 |
| 1 j | 8,46 | 1,90 | 0,0789 | 10,3 | 2,28 | 0,0995 |
| 1,3 j | 9,07 | 2,08 | 0,0901 | 10,9 | 2,58 | 0,1227 |
| 2 j | 9,67 | 2,36 | 0,1074 | 12,7 | 3,02 | 0,1413 |
| 2,3 j | 9,63 | 2,48 | 0,1131 | 14,4 | 3,39 | 0,1608 |
| 3 j | 11,5 | 2,79 | 0,1294 | 16,4 | 3,85 | 0,1863 |
| 3,3 j | 12,1 | 2,97 | 0,1434 | 17,3 | 4,06 | 0,2041 |

*Tableau 69 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme du verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 30°C et 40°C).*

| 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Echéances | 30°C | | | 40°C | | |
| | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) |
| 2 h | | | | 3,32 | 0,708 | 0,0129 |
| 3 h | | | | 4,89 | 0,987 | 0,0196 |
| 4 h | | | | 4,92 | 1,11 | 0,0179 |
| 5 h | | | | 6,15 | 1,26 | 0,0255 |
| 6 h | | | | 6,60 | 1,36 | 0,0302 |
| 7 h | | | | 6,77 | 1,34 | 0,0236 |
| 8 h | 11,1 | 1,23 | 0,0277 | 6,24 | 1,43 | 0,0267 |
| 1 j | 12,7 | 1,52 | 0,0531 | 9,40 | 1,99 | 0,0418 |
| 1,3 j | 13,2 | 1,62 | 0,0498 | 10,6 | 2,19 | 0,0441 |
| 2 j | 14,1 | 1,77 | 0,0540 | 11,4 | 2,43 | 0,0509 |
| 2,3 j | 14,9 | 1,89 | 0,06440 | 11,4 | 2,43 | 0,0487 |
| 3 j | 17,6 | 2,22 | 0,0757 | 12,2 | 2,77 | 0,0683 |
| 3,3 j | 18,55 | 2,45 | 0,0746 | 14,0 | 3,08 | 0,0721 |

*Tableau 70 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à long terme, en eau pure des verres 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (mode statique, S/V = 80 $cm^{-1}$, 50°C).*

| Eau pure | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Echéances | 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | | 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | |
| | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) |
| 1 j | 44,5 | 22,9 | 3,17 | 102 | 42,2 | 5,01 |
| 3 j | 94,9 | 49,1 | 5,98 | 157 | 78,4 | 8,03 |
| 6 j | 166 | 81,2 | 8,86 | 215 | 105 | 8,33 |
| 7 j | 185 | 92,7 | 6,97 | 215 | 108 | 7,91 |
| 14 j | 277 | 134 | 7,93 | 267 | 150 | 8,56 |
| 21 j | 387 | 182 | 8,45 | 310 | 179 | 8,53 |
| 28 j | 504 | 218 | 6,51 | 328 | 187 | 8,41 |
| 35 j | 553 | 235 | 4,98 | 387 | 210 | 7,60 |
| 42 j | 609 | 255 | 4,01 | 453 | 240 | 7,51 |
| 60 j | 752 | 306 | 3,02 | 521 | 265 | 6,53 |

*Tableau 71 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à long terme, en eau de Bure des verres 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (mode statique, S/V = 80 $cm^{-1}$, 50°C).*

| Eau de Bure | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Echéances | 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | | 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] | | |
| | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) | Ag (ppm) | P (ppm) | Al (ppm) |
| 1 j | 0,099 | 135 | 4,95 | 0,100 | 130 | 1,95 |
| 3 j | 0,120 | 199 | 9,57 | 0,100 | 268 | 4,77 |
| 6 j | 5,72 | 218 | 10,2 | 9,45 | 338 | 5,63 |
| 7 j | 17,1 | 272 | 6,62 | 18,7 | 307 | 4,31 |
| 14 j | 80,1 | 330 | 5,72 | 30,8 | 362 | 2,74 |
| 21 j | 81,1 | 320 | 2,90 | 38,2 | 398 | 2,00 |
| 28 j | 79,7 | 383 | 2,65 | 39,4 | 393 | 1,86 |
| 35 j | 83,5 | 383 | 2,04 | 52,9 | 419 | 1,77 |
| 42 j | 110 | 401 | 2,06 | 58,8 | 431 | 1,31 |
| 60 j | 132 | 443 | 1,52 | 63,7 | 440 | 0,81 |

# IX. Mesure de surface spécifique BET

La surface spécifique, correspond à la superficie « réelle » du matériau. Elle prend donc en compte les surfaces accessibles au sein des pores externes des matériaux. La mesure de la surface spécifique est basée sur la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET). En effet, ils constatèrent que l'isotherme d'adsorption de diazote à 77,4 K sur un catalyseur d'oxyde de fer présentait une partie quasi linéaire (Figure 122) ; le point B représentant la fin du recouvrement de la surface de l'adsorbant par une couche de gaz mono-moléculaire.

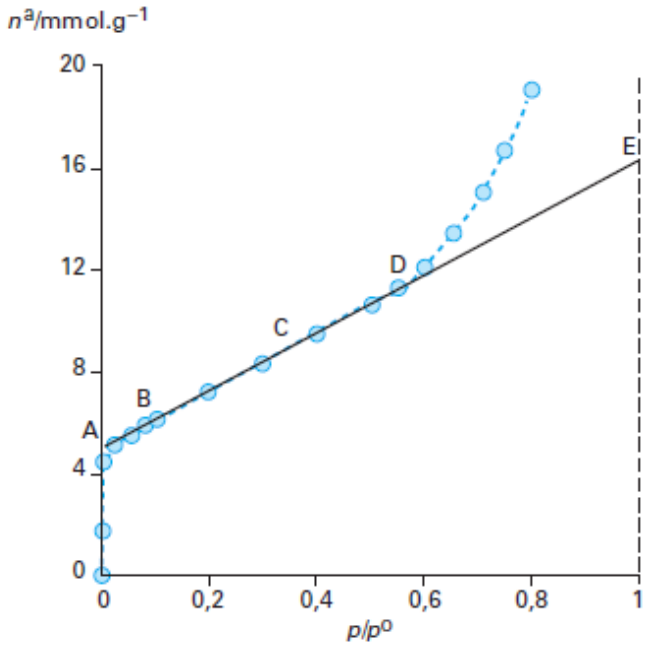



*Figure 122 : Isotherme d'adsorption du $N_2$ à 77K.*

En s'appuyant sur les hypothèses de Langmuir (un seul type de site d'adsorption et non interaction entre les molécules adsorbées), ils établirent l'équation BET pour N couches de molécules adsorbées où N reste limité. De manière générale, seule la forme linéaire (équation transformée BET) est utilisée pour des pressions de gaz comprises entre 5 et 30 % de la pression de vapeur saturante.

$$\frac{P/P^0}{V^a(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_m^a C} + \left[\frac{C-1}{V_m^a C}\right]\left(\frac{P}{P^0}\right) \qquad (8)$$

Avec :

P : pression partielle de gaz adsorbé (mmHg).

$P^0$ : pression de vapeur saturante (mmHg).

$V^a$ : volume adsorbé.

$V^a_m$ : volume de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche mono-moléculaire.

C : constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche comprise entre 100 et 400.

Dans le domaine linéaire de l'équation BET, il est possible de déterminer la valeur de $V^a_m$ et de calculer par conséquent la valeur de la surface spécifique $S_p$ d'une poudre.

$$S_p = \left(\frac{V_m^a}{V}\right) N_A \sigma_m \qquad \textbf{(2)}$$

Avec :

V : volume molaire du gaz adsorbé dans les conditions normales de température et de pression.

$N_a$ : nombre d'Avogadro.

$\sigma_m$ : surface occupée par une molécule de gaz adsorbée.

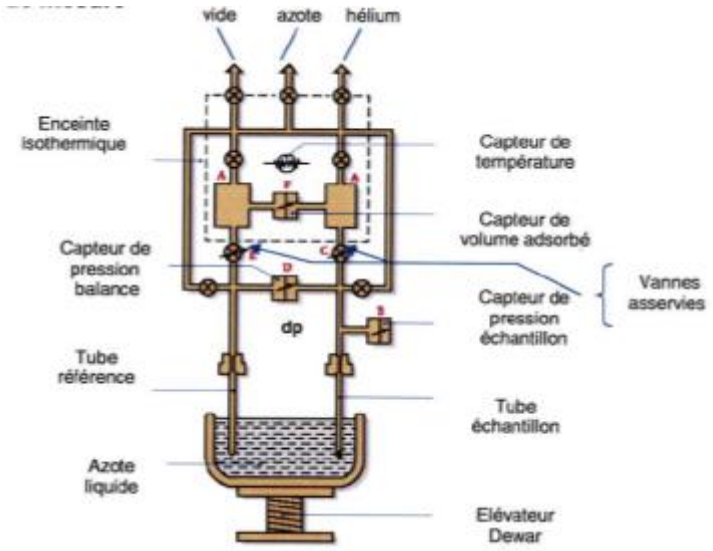



*Figure 123 : Schéma de principe du BET Gemini 2360 (Micromeritics).*

La première étape de la mesure d'une surface BET consiste donc à déterminer la pression de vapeur saturante $P_0$ du di-azote. La mesure est ensuite basée sur l'évaluation du volume de gaz adsorbable qu'il est nécessaire d'ajouter afin d'avoir une différence de pression nulle entre un tube de référence et un tube contenant l'échantillon et cela pour différentes valeurs de $P/P^0$ à une température correspondant généralement à la température d'ébullition du di-azote sous pression atmosphérique. Ce volume additionnel correspond simplement au volume de gaz adsorbé par le solide. Il est important de se limiter aux valeurs de $P/P_0$ comprises entre 0,05 et 0,3 car correspondant au domaine de linéarité de l'équation BET. La représentation graphique de $1/(V_a.(P^0/P-1))$ en fonction de $P/P^0$ permet, à l'aide d'une régression linéaire, de déterminer $V^a_m$ et C via l'équation 2. Il devient alors possible de calculer $S_p$ à l'aide de l'équation 3.

Dans ces travaux, l'appareil utilisé est un BET Gemini 2360 (Micromeritics) (Figure 123) couplé à une station de dégazage Micromeritics VacPrep 061. En effet, afin d'avoir les mesures les plus précises et les plus fidèles possibles, il est important d'éliminer tous types de molécules physisorbées sur les surfaces du solide avant analyse. Cette opération est effectuée en température et sous balayage d'azote.

# REFERENCES

***[MAC 02]*** ***Mackenzie K.J.D. and Smith M. E.****, "Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials", ed. R. W. Cahn, Pergamon Series (2002)*

# LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme de Segré : vallée de stabilité des éléments. ..... 12
Figure 2 : Répartition des déchets nucléaires par catégorie en termes de volume et de niveau de radioactivité émis en 2010 [AND 12]. ..... 14
Figure 3 : Schéma du procédé PUREX (a) et du procédé de séparation poussée dans son ensemble (b) ; PF : produits de fission, AM : actinides mineurs. ..... 16
Figure 4 : Schéma de principe de transmutation du technétium. ..... 17
Figure 5 : Schéma de principe du procédé de vitrification du verre R7T7 [BAE 89]. ..... 18
Figure 6 : Principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid [CLE 10]. ..... 19
Figure 7 : Evolution des rejets liquides (gauche) et gazeux (droite) en iode 129 pour les usines de La Hague (Hag.) (France) et Sellafield (Sel.) (Grande-Bretagne) entre 1976 et 2007 et évolution de l'énergie équivalente du combustible retraité chaque année à La Hague (él. Hag.) (Sources AREVA NC, BNGSL et RIFE) [GUI 11]. ..... 24
Figure 8 : Schéma de principe de gestion de l'iode dans l'usine de retraitement [AUD 06]. ..... 26
Figure 9 : Liens entre la cinétique d'altération des verres nucléaires et les mécanismes réactionnels [CLE 10]. ..... 29
Figure 10 : Evolution de la dose à l'exutoire (site de Bure) au cours du temps lors d'un conditionnement dans une matrice vitreuse [AND 05]. ..... 31
Figure 11 : Impact d'un effet retard sur le pic correspondant à la dose maximale à l'exutoire. ..... 31
Figure 12 : Impact d'un effet d'étalement dans le temps sur le pic correspondant à la dose maximale à l'exutoire. ..... 32
Figure 13 : Aspect du verre $SiO_2$-PbO-$Na_2O$-NaI avant (à gauche) et après altération (à droite) en milieu aqueux (test Soxhlet® ; pH initial neutre ; 100°C ; 14 j). ..... 35
Figure 14 : Image en mode BSE (Back Scattered Electrons) de la tranche de la pastille altérée (à gauche) et spectre EDXS correspondant (à droite). ..... 35
Figure 15 : Spectre EDXS du verre au cuivre élaboré selon le protocole de Hogart et al. [HOG 83]. ..... 36
Figure 16 : Groupement phosphate dans un réseau vitreux (noir : P, vert : O) [VID 10]. ..... 38
Figure 17 : Schéma illustrant les différences de $Q^n$ dans les polyphosphates [TRI 07]. 39
Figure 18 : Configurations du phosphore en unités de valence disponibles. ..... 39
Figure 19 : Configurations des aluminiums $AlO_4$ (noté Al(4)) à $AlO_6$ (noté Al(6)). ..... 40
Figure 20 : Répartition Na, Al selon les types de phosphore. ..... 40
Figure 21 : Illustration des deux principaux mécanismes d'altération en solution aqueuse d'un verre de phosphate de sodium : a) désalcalinisation et hydratation b) hydrolyse des liaisons P-O-P [VID 10]. ..... 42
Figure 22 : Variation de la conductivité électrique de verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ en fonction du taux en AgI (a) et de la température (b) [MIN 77]. ..... 44
Figure 23 : Schéma du mécanisme d'altération du verre 3AgI-2$Ag_2O$-$P_2O_5$ [SAK 08]. 45
Figure 24 : Diagramme de vitrification dans les sytèmes AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ ; ..... 46
Figure 25 : Diffractogramme de rayons X d'$Ag_4P_2O_7$ obtenu par précipitation. ..... 54

Figure 26 : Traitement thermique pour l'élaboration des frittes du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$. ..... 55
Figure 27 : Cartographies X de l'oxygène (K$\alpha$), de l'argent (L$\alpha$), du phosphore (K$\alpha$) et de l'aluminium (K$\alpha$) du verre $Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$. Zoom sur la cartographie X de l'oxygène : zone de points blancs en BSE ; Zoom sur la cartographie X de l'aluminium : dendrites ..... 60
Figure 28 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{31}P$ des verres du binaire $Ag_2O$-$P_2O_5$ ..... 73
Figure 29 : Spectres RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ (9,4T) des verres $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$ ; la différence de rapport signal / bruit est due à une différence de durée d'accumulation des FID. ..... 75
Figure 30 : Variation du déplacement chimique ($\delta_{iso}$) en RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ avec la distance Ag-O [WUL 05] ..... 76
Figure 31 : Spectres RMN MAS (18,8 T) du noyau $^{27}Al$ des verres du système $AgPO_3$-x$Al_2O_3$ (x = [3 ; 5]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué. 77
Figure 32 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}P$ des verres du système $AgPO_3$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 3 ou 5]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué. . 79
Figure 33 : Spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ (a) et polarisation croisée (CP) du noyau $^{27}Al$ vers le noyau $^{31}P$ pour le verre $AgPO_3$-3$Al_2O_3$ (b). ..... 79
Figure 34 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}P$ pour le verre $AgPO_3$-3$Al_2O_3$ (b-e) Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Qmn$ . ..... 81
Figure 35 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}Ag$ des verres $AgPO_3$ et $AgPO_3$-3$Al_2O_3$. ..... 82
Figure 36 : Spectres RMN MAS (18,8 T) du noyau $^{27}Al$ des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ (x = [0,9 ; 1,3]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué. ..... 82
Figure 37 : Spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ (9,4 T) des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ou 1,3]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué ; BR : bande de rotation. ..... 83
Figure 38 : Spectres RMN MAS du noyau $^{31}P$ (a) et polarisation croisée (CP) du noyau $^{31}P$ vers le noyau $^{27}Al$ pour le verre $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$ (b). ..... 84
Figure 39 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}P$ pour le verre $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$ (b-f) Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Qmn$. ..... 85
Figure 40 : Spectres RMN MAS du noyau $^{109}Ag$ (9,4T) des verres $Ag_5P_3O_{10}$ et $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$. ..... 86
Figure 41 : Spectres RMN MAS (18,8 T) du noyau $^{27}Al$ des composés du système $Ag_4P_2O_7$-x$Al_2O_3$ (x = [1 ; 1,7]). ..... 87
Figure 42 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}P$ des composés du système $Ag_4P_2O_7$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 1 ou 1,7]). ..... 87
Figure 43 : Structure $KAlP_2O_7$ [NG 72] ..... 88
Figure 44 : Spectres d'absorption X au seuil $L_{III}$ de l'iode des références cristallines AgI et $AgIO_3$ (des facteurs de normalisation différents ont été arbitrairement appliqués pour plus de lisibilité). ..... 90
Figure 45 : Spectres d'absorption X au seuil $L_{III}$ de l'iode pour les différentes compositions à base d'iode comparé à la référence cristalline $AgIO_3$. ..... 91
Figure 46 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{31}P$ des compositions du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$. Dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode. ..... 92

Figure 47 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}$Ag des verres du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$. ($Ag_2O/P_2O_5 \leq 1,66$) ; dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode. ..... 93
Figure 48 : Corrélation entre le déplacement des résonances et l'environnement de l'argent [KAW 02]. ..... 94
Figure 49 : Spectre RMN MAS du noyau $^{109}$Ag d'un verre d'$AgPO_3$ avec 70 % mol. en AgI [TOM 02], montrant la résonance à 780 ppm attribuée aux cluster d'AgI. ..... 95
Figure 50 : Module de la transformée de Fourier (a) et ajustement dans l'espace des k du signal EXAFS (b) au seuil $L_{III}$ de l'iode, pour les échantillons 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-$AgPO_3$. ..... 95
Figure 51 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{27}$Al des verres du système xI-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $Al(PO_3)_3$ [A] cristallisé est indiqué. ..... 98
Figure 52 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}$P des verres du système xI-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (x= [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $Al(PO_3)_3$ [A] cristallisé est indiqué / BR : bande de rotation. ..... 99
Figure 53 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}$P pour le verre 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (b-d) Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Qmn$. 101
Figure 54 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}$Ag des verres $AgPO_3$, 1I-$AgPO_3$, $AgPO_3$-3$Al_2O_3$, 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]. ..... 102
Figure 55 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{27}$Al des verres du système xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué. ..... 103
Figure 56 : Diffractogramme du verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]. ..... 104
Figure 57 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}$P des verres du système xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; le déplacement chimique de $AlPO_4$ cristallisé est indiqué. ..... 105
Figure 58 : (a) Spectre RMN MAS BABA (9,4 T) du noyau $^{31}$P pour le verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (b-f) Tranches montrant la proximité spatiale entre les entités $Qmn$. ..... 106
Figure 59 : Spectres RMN MAS (9,4T) du noyau $^{109}$Ag des verres $Ag_5P_3O_{10}$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$, $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$, 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] ; dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode. ..... 107
Figure 60 : Module de la transformée de Fourier (haut) et ajustement dans l'espace des k du signal EXAFS (bas) au seuil $L_{III}$ de l'iode, pour les échantillons 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$]. ..... 108
Figure 61 : Module de la transformée de Fourier (haut) et présentation dans l'espace des k du signal EXAFS (bas) au seuil $L_{III}$ de l'iode, pour les échantillons xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avec x = 0,4, 0,6 et 1 g.cm$^{-3}$ d'iode. ..... 110
Figure 62 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{27}$Al des verres du système xI-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]). ..... 112
Figure 63 : Spectres RMN MAS (9,4 T) du noyau $^{31}$P des verres du système xI-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] (x = 0-1,2) ; BR : Bande de Rotation. ..... 113
Figure 64 : Variation du déplacement chimique du phosphore 31 ($d\delta ISO$) en fonction du taux en iode dans des compositions du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$. Pour x = 1, deux verres ont été préparés et analysés en RMN $^{31}$P, ce qui permet de confirmer la tendance vis-à-vis des déplacements des $\delta_{iso}$ des résonances en RMN du noyau $^{31}$P. ..... 115

Figure 65 : Thermogrammes DSC des matériaux de composition $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1), $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66), $Ag_4P_2O_7$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 2) et $Ag_3PO_4$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 3) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation. .....121

Figure 66 : Thermogrammes DSC des verres du système $AgPO_3$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]) ; (*) : matériau très faiblement cristallisé ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation.....123

Figure 67 : Thermogrammes DSC des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau très faiblement cristallisé. .....124

Figure 68 : Thermogrammes DSC des compositions du système $Ag_4P_2O_7$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 1 ; 1,7]) ; (*) : matériau cristallisé. .....126

Figure 69 : Organigramme d'étude sur la durabilité des verres du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$.....127

Figure 70 : Organigramme d'étude de chaque composition vis-à-vis de la détermination des propriétés de durabilité.....127

Figure 71 : Thermogrammes DSC des matériaux du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$, dans la nomenclature 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé. .....128

Figure 72 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) des poudres de matériaux de composition 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ altérées pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 cm$^{-1}$). .....130

Figure 73 : Images MEB en mode BSE de sections polies des grains de poudres des verres 1I-$AgPO_3$ (haut) et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 cm$^{-1}$). ⟷ : épaisseur altérée. .....131

Figure 74 : Images MEB en mode BSE de la pellicule d'altération formée sur les grains de poudre du verre 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1cm$^{-1}$). .....132

Figure 75 : Cartographies EDXS des sections polies de grains de poudre des verres 1I-$AgPO_3$ (gauche) et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (droite) altérés. .....132

Figure 76 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'iode (c) ainsi que l'évolution au cours du temps du pH (d) pour les verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ altérés en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 cm$^{-1}$).....134

Figure 77 : Thermogrammes DSC des verres de composition xI-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) où x est le taux volumique en iode incorporé (sous forme AgI) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé. .....137

Figure 78 : Thermogrammes DSC des verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] ; dans la nomenclature, 1I correspond à 1 g.cm$^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé. .....138

Figure 79 : Température de transition vitreuse en fonction du rapport O/P pour les verres $AgPO_3$, 1I-$AgPO_3$, $AgPO_3$-3$Al_2O_3$ et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$]. La forte augmentation de O/P pour le verre 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] est provoquée par la cristallisation d'$Al(PO_3)_3$ qui induit une augmentation de la quantité d'$Ag_2O$ dans le verre résiduel.....139

Figure 80 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) du verre 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] avant et après altération pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 cm$^{-1}$). .....140

Figure 81 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 1I-$AgPO_3$ (haut) et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). ⟷ : épaisseur altérée.....141
Figure 82 : Cartographies EDXS (recombinaison de cartographies élémentaires) de sections polies de grains de verres altérés de composition 1I-$AgPO_3$ (gauche) et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] (droite). .....141
Figure 83 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b),l'iode (c) et l'aluminium (d) ainsi que l'évolution au cours du temps du pH (e) pour les verres de composition 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-3$Al_2O_3$] altérés en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). .....143
Figure 84 : Thermogrammes DSC des verres de composition xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) où x est le taux volumique en iode incorporé (sous forme AgI) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé. .....145
Figure 85 : Thermogrammes DSC des verres 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] ; dans la nomenclature, 1I correspond à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé. .....146
Figure 86 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) de la poudre du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avant et après altération pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). PTFE : pollution provenant de l'érosion du réacteur de lixiviation. .....147
Figure 87 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). ⟷ : épaisseur altérée. .....148
Figure 88 : Image MEB en mode BSE d'un grain de poudre du verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] après altération. .....148
Figure 89 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a),l'argent (b)et l'aluminium (c) ainsi que l'évolution du pH (c) pour les compositions 1I- $Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérées en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). .....149
Figure 90 : Diffractogramme des poudres de verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] avant altération. Le signal du verre homogène a été soustrait pour obtenir le diffractogramme traité. .....151
Figure 91 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) des poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérées pendant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$) ; PTFE : pollution provenant de l'érosion du réacteur de lixiviation. .....151
Figure 92 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). ⟷ : épaisseur altérée. .....152
Figure 93 : Recombinaison de cartographies élémentaires de rayons X d'une section polie d'un grain de verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). .....153
Figure 94 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) ainsi que l'évolution au cours du temps

du pH (c) pour les verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérés en eau pure à 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). .....153

Figure 95 : Diffractogrammes (fraction cristallisée) des poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (a) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (b) altérées en eau pure pendant 6 jours à 30, 40 et 50°C (S/V = 0,1 $cm^{-1}$).....155

Figure 96 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a, b), l'argent (c, d), l'aluminium (e, f) et évolution au cours du temps du pH (g, h) pour les verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (gauche) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (droite) altérés en eau pure à 30, 40 et 50°C pendant 6 jours (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). .....157

Figure 97 : Graphique d'Arrhenius illustrant l'évolution du logarithme de la vitesse initiale d'altération en fonction de l'inverse de la température.. .....158

Figure 98 : Diffractogrammes (fraction cristallisée le cas échéant) du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] non altéré et altéré en eau pure à 50°C avec un rapport surface de verre (S) sur volume de solution (V) de 80 et 0,1 $cm^{-1}$. .....159

Figure 99 : Evolution du pH au cours du temps pour le verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure à 50°C pour des rapports surface de verre (S) sur volume de solution (V) de 0,1 $cm^{-1}$ et 80 $cm^{-1}$.....160

Figure 100 : Diagramme potentiel-pH de l'iode et de l'eau calculé à 25°C pour une concentration en iode dissout de $10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ [UM 04].....160

Figure 101 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) pour le verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure à 50°C pour des rapports surface de verre (S) sur volume de solution (V) de 0,1 $cm^{-1}$ et 80 $cm^{-1}$ ; les droites en pointillés correspondent à l'extrapolation des relâchements dans le régime initial d'altération.161

Figure 102 : Diffractogrammes sur poudre du verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure (a) et en eau de Bure (b) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). Le signal du verre homogène a été soustrait pour obtenir le diffractogramme traité.....163

Figure 103 : Diffractogramme expérimental (rouge) et modélisé (noir) du verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau de Bure pendant 60 jours à 50°C (S/V = 80 cm-1). .....163

Figure 104 : Images MEB en mode BSE et combinaison de cartographies élémentaires de rayons X pour le verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure (haut) et en eau de Bure (bas) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). .....164

Figure 105 : Spectres de RMN MAS du noyau $^{31}P$ (9,4 T) (gauche) et $^{27}Al$ (9,4 T) (droite) du verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure et en eau de Bure (le cas du verre sain est rappelé à titre de comparaison).....165

Figure 106 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) et évolution au cours du temps du pH (d) pour le verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau pure et en eau de Bure à 50°C pendant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). .....166

Figure 107 : Diffractogrammes des poudres des matériaux de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérées en eau pure (a) et en eau de Bure (b) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). Le signal du verre homogène a été soustrait pour obtenir le diffractogramme traité.....169

Figure 108 : Diffractogramme expérimental (rouge) et modélisé (noir) du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altéré en eau de Bure pendant 60 jours à 50°C (S/V = 80 $cm^{-1}$). .....170

Figure 109 : Images MEB en mode BSE et recombinaison de cartographies élémentaires de rayons X pour le verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] altérés en eau pure (haut) et en eau de Bure (bas) à 50°C durant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). .....170

Figure 110 : Spectres de RMN MAS du noyau $^{31}P$ (9,4 T) (gauche) et $^{27}Al$ (9,4 T) (droite) du verre de composition 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] sain (haut) altéré en eau pure (bas) et altéré en eau de Bure (milieu). S/V = 80 $cm^{-1}$. .....171

Figure 111 : Evolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour le phosphore (a), l'argent (b) et l'aluminium (c) ainsi que l'évolution au cours du temps du pH (d) pour les compositions xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0,4 ; 1]) altérées en eau pure et en eau de Bure à 50°C pendant 60 jours (S/V = 80 $cm^{-1}$). .....172

Figure 112 : Thermogrammes DSC des matériaux de composition xI-[$Ag_4P_2O_7$-1 $Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) où x est le taux volumique en iode incorporé (sous forme AgI) ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau cristallisé ou partiellement cristallisé. .....174

Figure 113 : Thermogrammes DSC des verres 1I-$Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] ; dans la nomenclature, 1I correspond à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode ; $T_g$ : température de transition vitreuse ; $T_x$ : température de début de cristallisation ; (*) : matériau partiellement cristallisé. .....175

Figure 114 : Intéractions électrons-matière avec de gauche à droite : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et photons X .....187

Figure 115 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDXS. .....188

Figure 116 : Poire de diffusion d'un faisceau électronique. .....189

Figure 117 : Intérieur de la chambre d'un MEB Philips XL30 équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (1), d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (2) et d'une sonde EDXS (3). .....189

Figure 118 : Exemple de spectre d'absorption X .....195

Figure 119 : Schéma de principe d'un appareil DSC .....197

Figure 120 : Schéma du test en Savillex® pour la détermination de la vitesse initiale d'altération .....198

Figure 121 : Schéma du test en Savillex® pour la détermination de la vitesse à fort progrès d'altération .....199

Figure 122 : Isotherme d'adsorption du $N_2$ à 77K. .....208

Figure 123 : Schéma de principe du BET Gemini 2360 (Micromeritics). .....209

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition massique en oxydes du verre SON68 [GUI 11a] .....15
Tableau 2 : Gestion des déchets radioactifs en fonction de leur classification (cas français).....19
Tableau 3 : Facteur de dose, activité massique et radiotoxicité de l'iode 129 et 131 (Rapport CNE 2003, [BRO 86]). .....21
Tableau 4 : Période biologique, période radioactive et période effective de l'iode 129 et de l'iode 131 [CNE 03].....22
Tableau 5 : Caractéristiques des principaux isotopes de l'iode dans le combustible usé (d'après [BRO 86]).....22
Tableau 6 : Quantité et activité d'iode produites par tonne de métal lourd irradié (tmli) après entreposage en piscine pour refroidissement [BAT 98]. .....23
Tableau 7 : Températures d'ébullition (pour P = 760 mm Hg) de composés à base d'iode [PAS 57].....28
Tableau 8 : Photographies des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ après traitement thermique.....56
Tableau 9 : Images BSE de la microstructure des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$.57
Tableau 10 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des verres $AgPO_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$.....57
Tableau 11 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]).....58
Tableau 12 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des fractions vitreuses des compositions du système $AgPO_3$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]). .....59
Tableau 13 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]).....59
Tableau 14 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des fractions vitreuses des compositions du système $Ag_5P_3O_{10}$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]). .....60
Tableau 15 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des matériaux du système $Ag_4P_2O_7$-$xAl_2O_3$ (x = [0 ; 1 ; 1,7]).....61
Tableau 16 : Photographies des matériaux du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ après traitement thermique.....63
Tableau 17 : Images BSE de la microstructure des matériaux du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$.....64
Tableau 18 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde des verres 1I-$AgPO_3$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-$Ag_4P_2O_7$.....65
Tableau 19 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres de composition $AgPO_3$-$3Al_2O_3$, 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] ; 1 : cristallisation d'$Al(PO_3)_3$ ; 2 : cristallisation d'$AgAlP_2O_7$.....65
Tableau 20 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde de la fraction vitreuse de $AgPO_3$-$3Al_2O_3$, 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$].66
Tableau 21 : Analyse par microsonde des cristaux présents dans le verre 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$].....66

Tableau 22 : Composition (molaire et massique) théorique et mesurée par microsonde de la fraction vitreuse de 1I-[$AgPO_3$-5$Al_2O_3$]. .....67
Tableau 23 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des verres de composition $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] ; 1 : cristallisation d'$AlPO_4$.....67
Tableau 24 : Analyse par microsonde des cristaux présents dans le verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].....68
Tableau 25 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurées par microsonde de la fraction vitreuse de $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$, 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].....68
Tableau 26 : Composition (molaire et massique) théorique et mesurée par microsonde de la fraction vitreuse de 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-1,3$Al_2O_3$]. .....68
Tableau 27 : Photographies (gauche) et images BSE (droite) des matériaux de composition $Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$, 1I-$Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$] ; 1 : cristallisation d'$AlPO_4$ et d'$AgAlP_2O_7$.....69
Tableau 28 : Analyse par microsonde des cristaux présents dans le verre 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$]. .....70
Tableau 29 : Compositions (molaires et massiques) théoriques et mesurée en microsonde des fractions vitreuses des composés 1I- $Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1$Al_2O_3$].....70
Tableau 30 : Composition (molaire et massique) théorique et mesurée en microsonde de la fraction vitreuse dans 1I-[$Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$].....70
Tableau 31 : Tableau récapitulatif sur l'homogénéité des verres.....71
Tableau 32 : Proportion et déplacement chimique en chaque entité sur la base de la RMN MAS du noyau $^{31}P$ pour les verres $AgPO_3$-3$Al_2O_3$ et $Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$. .....84
Tableau 33 : Proportions en chaque entité présente dans la composition $Ag_4P_2O_7$-1,7$Al_2O_3$ sur la base de la RMN MAS du noyau $^{31}P$ et de l'équation 6 (théorique).....89
Tableau 34 : Paramètres EXAFS de l'iode extraits par modélisation des spectres des verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$.....97
Tableau 35 : Paramètres EXAFS de l'iode extraits par modélisation des spectres des verres 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$].....109
Tableau 36 : Paramètres EXAFS de l'iode extraits par modélisation des spectres des verres xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9$Al_2O_3$] (x = [0,4 ; 0,6 ; 1]).....111
Tableau 37 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques des matériaux de composition $AgPO_3$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1), $Ag_5P_3O_{10}$ ($Ag_2O/P_2O_5$ = 1,66) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation)....122
Tableau 38 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du système $AgPO_3$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 3 ; 5]) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau très faiblement cristallisé..124
Tableau 39 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du système $Ag_5P_3O_{10}$-x$Al_2O_3$ (x = [0 ; 0,9 ; 1,3]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau très faiblement cristallisé.....125
Tableau 40 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres du ternaire AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$ : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé. .....129
Tableau 41 : Compositions atomiques et massiques élémentaires de la pellicule d'altération pour les verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$. .....133

Tableau 42 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres de composition xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé. ..... 138

Tableau 43 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] (dans la nomenclature, 1I correspond à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé. ..... 139

Tableau 44 : Compositions atomiques et massiques élémentaires de la pellicule d'altération pour les verres de composition 1I-$AgPO_3$ et 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$]..... 142

Tableau 45 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres de composition xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (x= [0-1,2]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé. ..... 146

Tableau 46 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (dans la nomenclature 1I correspond à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé. ..... 147

Tableau 47 : Images MEB en mode BSE de sections polies de grains de poudres des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 30, 40 et 50°C (de gauche à droite) (S/V = 0,1 $cm^{-1}$). ⟷ : épaisseur altérée. ..... 156

Tableau 48 : Vitesse initiale d'altération ($V_0$) des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (haut) et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (bas) après altération durant 6 jours en eau pure à 30, 40 et 50°C (de gauche à droite) (S/V = 0,1 $cm^{-1}$)..... 158

Tableau 49 : Tableau de composition de l'eau de Bure..... 162

Tableau 50 : Composition atomique et massique élémentaire du cœur des grains de verre de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] avant et après altération en eau pure et en eau de Bure. ..... 168

Tableau 51 : Composition atomique et massique élémentaires du cœur des grains de composition initiale 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] avant et après altération en eau pure et en eau de Bure. ..... 173

Tableau 52 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres de composition xI-[$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$] (x = [0-1,2]) ; $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau cristallisé ou partiellement cristallisé ..... 175

Tableau 53 : Tableau récapitulatif des températures caractéristiques pour les verres 1I-$Ag_4P_2O_7$ et 1I-[$Ag_4P_2O_{10}$-$1Al_2O_3$] (dans la nomenclature 1I correspond à 1 $g.cm^{-3}$ d'iode) : $T_g$ (température de transition vitreuse), $T_x$ (température de début de cristallisation) ; (*) : matériau partiellement cristallisé. ..... 176

Tableau 54 : Tableau récapitulatif des vitesses initiales d'altération des différents verres étudiés (mode statique, 50°C, eau pure, 6 jours, S/V = 0,1 $cm^{-1}$)..... 177

Tableau 55 : Tableau récapitulatif des vitesses d'altération calculées sur la base du relâchement en argent des verres de composition 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] ; $V_0$ : mode statique, 30-40-50°C, en eau pure, 6 jours, S/V = 0,1 $cm^{-1}$ ; $V_{fsv}$ : mode statique, 50°C, eau pure ou eau de Bure, 60 jours, S/V = 80 $cm^{-1}$. 177

Tableau 56 : Densité des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$ ..... 185

Tableau 57 : Densité des matériaux du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$..... 185

Tableau 58 : Densité des matériaux du système $Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$..... 185

Tableau 59 : Densité des matériaux du système AgI-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ .....185
Tableau 60 : Densité des matériaux du système xI-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] .....186
Tableau 61 : Densité des matériaux du système xI-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] .....186
Tableau 62 : Densité des matériaux du système xI-[$Ag_4P_2O_7$-$1Al_2O_3$].....186
Tableau 63 : Tableau des paramètres d'analyses microsonde.....190
Tableau 64 : Tableau de composition de l'eau de Bure.....200
Tableau 65 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme des verres 1I-$AgPO_3$ et 1I-$Ag_5P_3O_{10}$ (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 50°C). .....202
Tableau 66 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme des verres 1I-[$AgPO_3$-$3Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 50°C). .....203
Tableau 67 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme des verres 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 50°C). .....204
Tableau 68 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme du verre 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 30°C et 40°C).....205
Tableau 69 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à court terme du verre 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (eau pure, mode statique, S/V = 0,1 $cm^{-1}$, 30°C et 40°C).....206
Tableau 70 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à long terme, en eau pure des verres 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (mode statique, S/V = 80 $cm^{-1}$, 50°C). .....207
Tableau 71 : Concentration de chaque élément relâché en solution au cours de l'altération à long terme, en eau de Bure des verres 0,4I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] et 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-$0,9Al_2O_3$] (mode statique, S/V = 80 $cm^{-1}$, 50°C). .....207

## Résumé:

L'iode 129 est un déchet radioactif de moyenne activité à vie longue actuellement géré par dilution isotopique. Dans l'optique d'une gestion alternative par stockage en couche géologique, nos travaux portent sur le développement d'une matrice de conditionnement basée sur des verres de phosphates du système $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ élaborés à basse température et sans volatilisation d'iode. L'alumine est introduite pour induire la réticulation du réseau phosphate et ainsi améliorer les propriétés thermiques et chimiques. Afin de définir une composition vitreuse répondant au cahier des charges, nous avons fait varier le taux d'iode, le rapport $Ag_2O/P_2O_5$ et la teneur en alumine. Pour 1 $g.cm^{-3}$ d'iode, les observations MEB-EDS indiquent que l'alumine présente une solubilité limitée à 0,5 % mol., indépendante du rapport $Ag_2O/P_2O_5$. L'étude structurale par RMN-MAS de $^{31}P$, $^{27}Al$ et $^{109}Ag$ montre que l'aluminium adopte majoritairement une conformation octaédrique qui contribue de manière effective à la réticulation du réseau vitreux et que l'iode est incorporé sans agrégat. La mesure des corrélations RMN $^{31}P$-$^{27}Al$ confirment la présence d'un réseau aluminophosphate, et les corrélations $^{31}P$-$^{31}P$ indiquent que l'iode ne modifie pas la connectivité du réseau vitreux. Le verre de composition $28,8AgI$-$44,2Ag_2O$-$26,5P_2O_5$-$0,5Al_2O_3$ présente le meilleur compromis entre le taux d'incorporation en iode et la durabilité chimique, possède une température de transition vitreuse de 123°C et une vitesse initiale d'altération en eau pure à 50°C de 6 $g.m^{-2}.j^{-1}$. Le comportement à long terme de ce verre est piloté par une structure post-altération à base de pyrophosphate qui retient près de 80% de l'iode initial.


## Title:

Investigation of aluminophosphate glasses for iodine conditioning


## Summary:

Iodine 129 is a long-lived intermediate level radioactive waste, which is currently managed by isotopic dilution. In view of an alternative management by geological disposal, we aimed at developing phosphate glasses of the $AgI$-$Ag_2O$-$P_2O_5$-$Al_2O_3$ system, elaborated at low temperature and without iodine volatilization. Alumina is expected to induce crosslinking of the phosphate network and thus to improve the thermal and chemical properties. To define a glass composition that meets the specifications, we varied the level of iodine, the $Ag_2O/P_2O_5$ ratio and alumina content. For 1 $g.cm^{-3}$ of iodine, SEM-EDS observations indicate that alumina solubility is limited to 0.5% mol., independently of $Ag_2O/P_2O_5$ ratio. The structural study by $^{31}P$, $^{27}Al$ and $^{109}Ag$ MAS NMR, shows that aluminum adopts an octahedral coordination that effectively contributes to the crosslinking of the glassy network and iodine is incorporated without clustering. $^{31}P$-$^{27}Al$ NMR correlations confirmed the presence of an aluminophosphate network, and $^{31}P$-$^{31}P$ correlations indicate that iodine does not change the connectivity of the glass network. The glass composition $28,8AgI$-$44,2Ag_2O$-$26,5P_2O_5$-$0,5Al_2O_3$ presents the best compromise between the level of incorporation of iodine and the chemical durability, has a glass transition temperature of 123 ° C and an initial alteration rate in pure water at 50 ° C of 6 $g.m^{-2}.d^{-1}$. The long-term behavior of this glass is controlled by a post-alteration structure based on pyrophosphate, which holds nearly 80% of the initial iodine.



## Mots-clés :

Iode, déchet radioactif, verres aluminophosphates, conditionnement, iodure d'argent, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.), durabilité chimique, température de transition vitreuse.