Structure et cristallisation des verres d'oxydes : Des matrices de confinement pour déchets nucléaires aux verres du patrimoine

Spécialité : Chimie

▶ **To cite this version:**

Spécialité : Chimie. Structure et cristallisation des verres d'oxydes : Des matrices de confinement pour déchets nucléaires aux verres du patrimoine . Sciences de l'Homme et Société. Sorbonne Université UPMC, 2018. tel-01847279

HAL Id: tel-01847279
https://hal.science/tel-01847279

Submitted on 27 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire
d'Habilitation à Diriger les Recherches

Spécialité : Chimie

Structure et cristallisation des verres d'oxydes :

Des matrices de confinement pour déchets nucléaires aux verres du patrimoine

présenté par Daniel CAURANT

Chargé de Recherche CNRS

Institut de Recherche de Chimie-Paris (UMR 8247)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie-ParisTech)

Soutenue le 18 juillet 2018 devant le jury composé de :

Stéphanie Rossano	*Professeur à l'Université Paris-Est*	Rapporteur
Nadia Pellerin	*Maître de Conférences à l'Université d'Orléans*	Rapporteur
Francisco Muñoz Fraile	*Chercheur au CSIC de Madrid*	Rapporteur
Jean Rocherullé	*Professeur à l'Université de Rennes 1*	Examinateur
Lionel Montagne	*Professeur à l'Université de Lille 1*	Examinateur
Georges Calas	*Professeur à l'Université Paris 6*	Examinateur
Xavier Deschanels	*Chercheur au CEA à l'ICSM de Marcoule*	Examinateur
Didier Gourier	*Professeur à l'ENSCP*	Examinateur

A la mémoire de mon père
A ma mère
A mon petit Anton
A tous les miens qui sont déjà si loin…

La vie est courte pour s'offrir le luxe d'avoir tort,
la vie est trop longue pour se permettre d'avoir raison.

Dino Buzzati, *En ce moment précis*, 1963

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, Stéphanie Rossano, Nadia Pellerin, Francisco Muñoz Fraile, Jean Rocherullé, Lionel Montagne, Xavier Deschanels, Georges Calas et Didier Gourier pour avoir accepté de juger mon travail de recherche en vue de l'Habilitation à Diriger les Recherches. Un merci particulier à Stéphanie Rossano, Nadia Pellerin et Francisco Muñoz Fraile qui ont accepté d'en faire le rapport.

Voilà déjà de nombreuses années que j'ai franchi pour la première fois la porte du laboratoire dans lequel je travaille toujours à l'ENSCP, d'abord en tant qu'élève puis comme doctorant et enfin comme chercheur. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux permanents de l'époque qui m'ont donné le goût de la recherche sur les matériaux et sur les verres en particulier (Anne-Marie Lejus, Jeanine Théry, Daniel Vivien) et à Robert Collongues à la fois pour m'avoir accueilli dans son laboratoire (alors appelé Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide) et pour ses cours passionnants qui m'ont donné le goût de la Chimie du Solide. Un remerciement particulier à Didier Gourier pour tout ce qu'il m'a appris et pour sa profonde gentillesse, et qui a été mon directeur de thèse portant sur les verres photochromes et avec qui j'ai continué par la suite à travailler en tant que chercheur sur la formation et l'évolution des défauts dans les solides. Un grand merci aussi à Noël Baffier avec qui j'ai travaillé d'abord sur les matériaux pour batteries puis sur les matrices de confinement, on a vraiment fait de belles choses ensemble, merci Noël. Je n'oublierai bien sûr pas mes collègues Pascal Loiseau et Odile Majérus, qui ont été d'abord mes élèves, et avec qui je travaille maintenant depuis déjà de nombreuses années. Merci Odile pour la petite équipe que tu m'as permis de constituer sur les verres dans tous leurs états… Enfin un grand merci à Jean-François Engrand et Patrick Ashehoug pour toute l'aide et la sympathie que vous m'avez apportées.

Merci aussi à tous les collègues de l'extérieur avec qui j'ai collaboré et qui m'ont permis de mener à bien une part importante de mes différents travaux de recherche. Je tiens à remercier particulièrement les collègues du CEA de Marcoule (Catherine Fillet, Thierry Advocat, Jean-Luc Dussossoy, Olivier Pinet) avec qui j'ai longtemps travaillé sur les matrices de confinement, et Jean-Pierre Pereira-Ramos du CNRS de Thiais avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur les batteries au lithium. Un très profond merci à Thibault Charpentier du CEA de Saclay avec qui

je mène depuis longtemps des études structurales sur les verres, c'est super de travailler avec toi Thibault.

Depuis mon entrée au CNRS j'ai encadré de nombreux stagiaires de DEA, de Master et d'école d'ingénieurs et des post-doctorants. J'ai également encadré de nombreux doctorants et doctorantes (Béatrice Garcia, Brigitte Pequenard, Valérie Bianchi, Alice Renault, Pascal Loiseau, Isabelle Bardez, Virginie Aubin, Arnaud Quintas, Magali Magnin, Nolwenn Chouard, Hélène Trégouët, Alexandre Barnini, Karim Zarkout, Fanny Alloteau, Gauthier Roisine, Mélissande Chevaucherie, Sophie Achigar) que je souhaite remercier vivement ici pour leur contribution à mes activités, pour leur enthousiasme et pour le plaisir qu'ils m'ont procuré en travaillant ensemble. Un part importante des travaux que je présente dans ce mémoire constitue d'ailleurs la synthèse des études que j'ai réalisées avec ces étudiants.

SOMMAIRE

Avant-propos 1

PARTIE 1 : Parcours professionnel et universitaire

Curriculum Vitae détaillé 5
Encadrement de thèses, masters et autres 13
Publications, ouvrages et brevets 19
Communications 31

PARTIE 2 : Exposé détaillé des activités de recherche

Chapitre 1.
Vue d'ensemble des différents axes de recherche 51

Chapitre 2.
Matériaux cristallisés et complexes organométalliques

2.1. Le sulfure de calcium dopé europium comme luminophore 55

2.2. Les matériaux cathodiques au lithium 56

2.3. Les complexes organométalliques 57

Chapitre 3.
Verres d'oxydes et matrices de confinement pour le nucléaire

3.1. Premiers pas dans le monde des verres… 59

3.2. Verres, vitrocéramiques et céramiques pour le nucléaire 60
3.2.1. La problématique du confinement des déchets nucléaires et les matrices de stockage : contexte et objectif des études réalisées 61
3.2.2. Céramiques et les vitrocéramiques pour confinement spécifique 67
3.2.2.1. Les matrices céramiques 67
3.2.2.2. La hollandite, une matrice céramique pour confiner le césium radioactif 67
3.2.2.3. La zirconolite, une matrice céramique pour confiner les actinides mineurs 73
3.2.2.4. Les matrices vitrocéramiques 77

3.2.2.5. Les matrices vitrocéramiques à base de zirconolite 79
3.2.2.6. Les matrices vitrocéramiques à base d'apatite 90

3.2.3. Structure et tendance à la cristallisation de verres renfermant des ions à force de champ élevée 99
3.2.3.1. Les matrices vitreuses de confinement non spécifique 99
3.2.3.2. Les verres à haut de charge : contexte et objectif des études 100
3.2.3.3. L'incorporation des terres rares 101
3.2.3.4. L'incorporation du molybdène 119
3.2.3.5. L'incorporation du zirconium 129

Chapitre 4.
Verres et glaçures du patrimoine

4.1. Introduction
131

4.2. Les glaçures de la Renaissance 132
4.2.1. Contexte et objectif des études réalisées 132
4.2.2. Les échantillons archéologiques de Palissy 134
4.2.3. Synthèse et caractérisation de glaçures reproduites au laboratoire 136

4.3. Décors noirs sur les céramiques de Suse 139
4.3.1. Contexte et objectif de l'étude 139
4.3.2. Les décors archéologiques de Suse 140
4.3.3. Synthèse et caractérisation de décors reproduits au laboratoire 141

4.4. Les problèmes d'altération atmosphérique et de protection des objets en verre du patrimoine 144
4.4.1. Contexte de l'étude 144
4.4.2. Altération en atmosphère humide de verres non-traités 145
4.4.3. Altération en atmosphère humide de verres traités 146

PARTIE 3 : Perspectives et projets de recherche

1. Les différents axes de recherches envisagés 153

2. Structure et cristallisation de verres d'oxydes renfermant des éléments colorants ou peu solubles 154

2.1. Glaçures et décors du patrimoine 154
2.1.1. Glaçures de la Renaissance 155
2.1.2. Décors sur céramiques du Néolithique 158

2.2. Verres contenant des cations à force de champ élevée 159
2.2.1. Verres de borates et d'aluminoborate de terres rares 159
2.2.2. Verres de confinement pour déchets issus du démantèlement d'installations nucléaires 160
2.2.3. Suivi de la cristallisation et de la séparation de phase dans les verres 162

3. Interaction verre-environnement et protection des verres

3.1. Protection des verres de musée contre l'altération atmosphérique 164

3.2. Ajout de fines particules de verre dans la matière picturale 164

4. Interaction verre en fusion - matériaux cristallisés 166

PARTIE 4 : Conclusion générale 169

ANNEXE : Tirés à part de quelques publications

Avant-propos

Ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches présente une vue d'ensemble de mes activités de recherche depuis 1993 (année de mon entrée au CNRS) jusqu'à ce jour, il couvre donc 25 années de recherche... Cependant, parmi les nombreux thèmes d'étude sur lesquels j'ai travaillé durant cette période, je mettrais plus particulièrement l'accent ici sur mes activités de recherche et d'encadrement relatives à l'étude de la structure et des propriétés des verres et des vitrocéramiques pour différents domaines d'applications (nucléaire, patrimoine), activités que je mène depuis 1998 à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP)[1] à l'ENSCP (Chimie-ParisTech).

C'est en suivant les cours passionnants du passionné Professeur Robert Collongues durant les trois années de ma scolarité à l'ENSCP (1983-1986) qu'est né mon vif intérêt pour la Chimie du Solide et pour son laboratoire qui s'appelait alors le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (LCAES)[2]. C'est donc logiquement que j'ai souhaité réaliser dans un premier temps mon stage de 3ème année d'ENSCP et de DEA, puis ma thèse de doctorat dans son laboratoire. Le hasard et la nécessité[3] m'ont immédiatement amené à travailler sur la synthèse, la cristallisation et la caractérisation des matériaux vitreux dans le cadre de mon stage de DEA en 1986, portant sur les verres du système binaire Al_2O_3-La_2O_3, avec à la fois Anne-Marie Lejus et Jeanine Théry (Directrices de recherche au CNRS) passionnées de chimie du solide, et le Professeur Daniel Vivien pour l'aspect spectroscopique. Après un intermède militaire d'un an (1987) au CEA DAM de Bruyères le Châtel en tant que scientifique du contingent qui m'a permis de me familiariser avec la synthèse des céramiques, j'ai poursuivi ma recherche sur les matériaux vitreux au LCAES dans le cadre de ma thèse portant sur l'étude des mécanismes de noircissement et de blanchiment des verres photochromes minéraux[4] avec le Professeur Didier Gourier passionné de RPE et de défauts dans les solides, thèse qui faisait l'objet d'un contrat CIFRE avec le verrier Corning (Avon). Suite à ma thèse, j'ai intégré le monde verrier industriel pendant près de trois années (1990-1992) au centre de recherche de Saint-Gobain à Aubervilliers dans le domaine de la formulation des verres et plus spécialement des fibres de renforcement, et où j'ai pu côtoyer et travailler avec le passionnant James Barton.

J'ai par la suite, en 1993, réintégrer la recherche universitaire en tant que chargé de recherche au CNRS à l'ENSCP au LCAES pour participer aux sujets de recherche à la fois du Professeur Didier Gourier et du Professeur Noël Baffier. Durant la période 1993-1998 mes sujets de recherches ont alors essentiellement porté sur des matériaux cristallisés tels que V_2O_5, $LiNiO_2$, $LiCoO_2$ pour des applications en tant que matériaux cathodiques à haut potentiel dans des batteries au lithium et sur des matériaux tels que CaS et TiO_2 pour des applications respectivement en tant que luminophores ou en tant que pigments ou agents photocatalytiques. Dans le cadre des activités RPE-ENDOR du Professeur Didier Gourier, j'ai également participé durant cette période à des travaux portant sur la structure électronique de complexes organométalliques à base de titane, de chrome et d'uranium.

[1] UMR créée en 2014 à partir de plusieurs laboratoires de recherche de l'ENSCP.

[2] Le laboratoire créé par le Pr. R. Collongues (1924-1998) auquel j'appartenais à mon entrée au CNRS s'appelait le « Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide » devenu par la suite le « Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris » puis actuellement l'IRCP. Pour plus d'informations sur l'histoire du laboratoire du Pr. Collongues, lire P. Teissier, *L'Act. Chim.* 294 (2006) 50 (https://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-01070277/document).

[3] En effet, parmi les différents sujets de stage proposés cette année-là par le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, j'avais soigneusement évité de choisir un sujet relatif aux cristaux suite à la trop forte carence de notre enseignement de cristallographie à l'époque à l'ENSCP qui avait eu sur moi un effet repoussoir. C'est donc indirectement grâce à l'enseignant chargé de ces cours que j'ai choisi de travailler sur les verres… et que je continue de travailler sur ces merveilleux matériaux…Merci à lui…

[4] Il s'agit de verres borosilicatés dopés par des halogénures (Cl,Br) d'argent et du cuivre.

C'est d'une part afin de recentrer mes activités de recherche sur une thématique qui me soit propre, et d'autre part pour répondre à une demande de la direction de l'ENSCP qui souhaitait voir se développer au sein des laboratoires de l'école des recherches sur l'aval du cycle électronucléaire suite à l'implantation à l'école d'un secteur d'enseignement dans ce domaine, qu'à partir de 1998 j'ai totalement changé de thématique de recherche pour me consacrer à l'étude de matériaux pour confiner des déchets radioactifs de haute activité. Ces travaux ont fait, depuis le début, l'objet d'une collaboration étroite et amicale avec de nombreux chercheurs du CEA de Marcoule. Dans le cadre des études sur les matrices de confinement spécifique pour radionucléides à vie longue[5] - qui ont constitué le premier type de matrice que j'ai étudié - je me suis particulièrement intéressé à des matériaux céramiques (hollandite pour le césium, zirconolite pour les actinides mineurs) et vitrocéramiques (plus particulièrement à base de zirconolite mais également à base d'apatite) en cherchant à maîtriser leur synthèse, à caractériser leur structure et leur microstructure, et également pour certaines d'entre elles (hollandite, zirconolite) à étudier l'impact d'irradiation externes sur leur structure pour simuler l'auto-irradiation due aux radionucléides β ou α. Par la suite, dans le cadre des matrices vitreuses borosilicatées de confinement pour radionucléides non séparés, je me suis intéressé en particulier au problème de l'incorporation des terres rares et du molybdène[6] au sein du réseau vitreux et à l'impact de changements de composition de la matrice sur sa structure et sur sa tendance à la cristallisation. Ces différents travaux portant sur les verres et les vitrocéramiques pour le nucléaire m'ont ainsi permis de développer une compétence particulière dans les relations entre composition, structure et cristallisation des verres, que j'ai pu mettre à profit par la suite dans le cadre de mes recherches dans d'autres domaines d'application, ainsi que dans mes enseignements à l'ENSCP et dans différents Masters.

A partir de 2014, suite à la création de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) à l'ENSCP et à mon intégration dans l'équipe Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH)[7], mon activité de recherche s'est progressivement orientée vers les céramiques glacurées et les objets en verre du patrimoine culturel. Dans ce cadre, je m'intéresse notamment à remonter aux procédés techniques mis en œuvre par les artistes et artisans d'autrefois pour produire leurs œuvres (céramiques glaçurées de la Renaissance, décors sur céramiques de l'époque Néolithique) et aux problèmes d'altération atmosphérique et de protection des objets du patrimoine totalement ou partiellement vitreux conservés dans les musées. Parallèlement à ces activités relatives au patrimoine, je poursuis cependant certaines activités à caractère industriel en particulier avec le CEA sur les verres nucléaires de confinement pour déchets issus du démantèlement d'installations nucléaires, et avec la société Corning sur le suivi des processus de nucléation, de croissance et de séparation de phase au sein des verres. L'ensemble de mon activité de recherche n'aurait pu être menée à bien sans la contribution essentielle de nombreux doctorants (17) et étudiants en DEA ou Masters (24) que j'ai eu le plaisir d'encadrer au fils des années.

[5] ^{135}Cs et actinides mineurs (Np, Am, Cm)

[6] Espèces présentes sous forme de cations à force de champ élevée, pouvant conduire à des cristallisations (phases riches en terres rares, molybdates).

[7] Equipe codirigée par Didier Gourier, Gilles Wallez et Michel Menu, et constituée à la fois d'enseignants et de chercheurs de l'IRCP et du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF).

Le présent mémoire s'articule de la façon suivante :

- La **partie 1** constitue ma notice individuelle (CV, liste des publications et participations à des congrès, participations à l'encadrement de thèses et de stages, collaborations scientifiques...).

- La **partie 2** présente en quatre chapitres les principales thématiques de recherches sur lesquelles j'ai travaillé, avec un accent particulier porté sur mes études concernant les verres et les vitrocéramiques renfermant des cations à force de champ élevée (terres rares et molybdène notamment), et sur mes travaux plus récents portant sur les verres et glaçures du patrimoine, depuis la création de l'IRCP et la collaboration avec le C2RMF en 2014 (équipe PCMTH).

- La **partie 3** présente mes perspectives et projets de recherche à court, moyen et plus long terme dans différents domaines d'activité (glaçures du patrimoine, verres et vitrocéramiques industriels).

- La **partie 4** présente une conclusion générale sur l'ensemble de mes activités de recherche et sur mes projets pour les années à venir.

- En **annexe** sont présentés quelques tirés à part d'articles représentatifs de mon activité de recherche.

Remarque
Afin de faciliter la lecture de ce mémoire, un bilan est présenté en encadré à la fin des principaux travaux. De plus, les notes de bas de page ainsi que les légendes détaillées de certaines figures apporteront au lecteur des informations complémentaires utiles. Pour les lecteurs non familiarisés au domaine des déchets nucléaires et de leur confinement, j'ai veillé à présenter des généralités au début de cette thématique.

PARTIE 1

PARCOURS PROFESSIONNEL ET UNIVERSITAIRE

Curriculum Vitae détaillé

Daniel CAURANT

Né le 27 octobre 1963 à Saint-Denis, 54 ans
Nationalité française

Adresse professionnelle et coordonnées
Institut de Recherche de Chimie-Paris IRCP (UMR CNRS 8247)
Equipe Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH)
ENSCP (Chimie-ParisTech), 11 rue Pierre et Marie Curie 75231 Paris
Tel : 01 53 73 79 22
Email : daniel.caurant@chimieparistech.psl.eu

Adresse personnelle
20 rue Descartes, 95170 Deuil la Barre

Formation et diplômes

- **1987-1990** : Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
  Spécialité : Sciences des Matériaux (Mention très honorable)
  Thèse effectuée au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (devenu IRCP) à l'ENSCP sous la direction du Pr. D. Gourier.
  « *Contribution à l'étude du photochromisme des verres à base d'halogénures d'argent* »

- **1985-1986** : Diplôme d'Etudes Approfondies de Sciences des Matériaux de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (Mention Bien)
  Stage effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (devenu IRCP) à l'ENSCP sous la direction du Pr. D. Vivien et des Dr. A.M. Lejus et J. Théry.
  « *Elaboration et caractérisation de verres dans le système La_2O_3-Al_2O_3 dopés par de l'europium ou du chrome*»

- **1983-1986** : Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
  Diplôme d'ingénieur de l'ENSCP

- **1981-1983** : Mathématiques Supérieures et Spéciales P' (Lycée Chaptal, Paris)

- **1981** : Baccalauréat C (Lycée Paul Eluard, Saint-Denis)

Expérience professionnelle en recherche

- **Chargé de recherche au CNRS (section 15) depuis janvier 1993.** Actuellement au sein de l'équipe Physicochimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH) à l'Institut de Recherche de Chimie-Paris (IRCP, UMR 8247) dirigé par le Dr. M. Mortier, créé en janvier 2014 par regroupement de plusieurs laboratoires de Chimie-ParisTech (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)). Auparavant, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris LCMCP dirigé par les Pr. D. Vivien puis D. Gourier et G. Aka (anciennement Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide créé et dirigé par le Pr. R. Collongues) UMR-CNRS 7574 également à l'ENSCP. Passage CR2/CR1 en janvier 1997.

- **Octobre 1990 - Décembre 1992**: Ingénieur de Recherche au Centre de Recherche de SAINT - GOBAIN (Aubervilliers, 93). Service Elaboration des Verres dirigé par P. Garnier.
  Formulation de compositions verrières en vue de la fabrication de nouveaux verres ou de l'amélioration de verres existants destinés à la fabrication de fibres de renforcement.

- **Novembre 1986 - Octobre 1987**: Service national en tant que scientifique du contingent au CEA DAM (Bruyères le Châtel, 91)
  Elaboration et caractérisation de ferrites en vue d'application en tant qu'absorbant des ondes radar pour l'armement.

Publications, ouvrages, communications et brevets

87 publications ou actes de colloques à comité de lecture
174 communications orales ou par affiche à des congrès, symposium ou colloques internationaux ou nationaux
6 ouvrages ou chapitres d'ouvrages
2 brevets

Encadrement

17 encadrements de Thèses de Doctorat
5 encadrements de post-doctorants ou ATER
24 encadrements de stagiaires de Master 2, DEA ou équivalents
14 encadrements de stagiaires de Master 1, maîtrise ou équivalents

Activités d'enseignement

- **Depuis octobre 2016**, cours de 9h puis de 6h en troisième année à l'ENSCP : « *Propriétés des verres et moyens de réduction de leur empreinte CO_2 lors de leur élaboration* »

- **Depuis février 2009**, cours de 14h puis de 10h au Master of Science Nuclear Energy (M2 Fuel Cycle Engineering) à l'ENSCP : *« Structure and properties of glasses for the immobilization of highly radioactive nuclear wastes»*

- **De septembre 1998 à 2012**, cours de 14h puis de 11h en troisième année de l'ENSCP (secteur science et génie des matériaux, 3ème année): *« Elaboration, structure et propriétés des verres »*

- **D'octobre 2005 à novembre 2008**, cours de 10h au Master de Radiochimie et Physicochimie des Milieux Complexes : du nucléaire à l'environnement, de l'Université Paris-Sud 11: *« Matrices vitreuses et vitrocéramiques de confinement pour déchets nucléaires hautement radioactifs »*

- **De septembre 1999 à décembre 2003**, cours de 6h en troisième année de l'ENSCP (secteur chimie nucléaire : chimie et radiochimie du cycle nucléaire, 3ème année): *"Verres et nouvelles matrices de confinement des déchets nucléaires de haute activité"*

- **En 1994 et 1995**, cours de 3 heures en troisième année de FIUPSO (Formation d'Ingénieurs de l'Université Paris-Sud Orsay) : *« Elaboration et propriétés des verres »*

Activités de recherche

Mots-clés : Structure et cristallisation des verres. Vitrocéramiques. Relations structure et propriétés des verres. Matrices de confinement pour déchets nucléaires. Terres rares dans les verres. Glaçures et verres du patrimoine. Altération des verres. Elaboration et caractérisation de céramiques. Matériaux cathodiques.

Techniques expérimentales : Synthèse de verres, vitrocéramiques et céramiques. Analyse thermique. Caractérisation microstructurale (MEB, MET) et structurale (DRX, Raman, absorption et luminescence optiques, RPE, RMN)

- **Depuis janvier 1993 jusqu'à aujourd'hui**, en tant que **chargé de recherche au CNRS**.

Jusqu'en 1998, synthèse et caractérisation de matériaux cathodiques au lithium, étude des défauts paramagnétiques dans des pigments et des luminophores, étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) et double résonance électronique et nucléaire (ENDOR) de la structure de complexes organométalliques.

Depuis 1998, synthèse et caractérisation structurale de matrices vitreuses, vitrocéramiques et céramiques pour confiner des déchets hautement radioactifs séparés ou en mélange. Impact de la composition des verres silicatés sur l'environnement des cations à force de champ élevée (terres rares, molybdène, zirconium…) et sur leur solubilité dans le liquide surfondu (séparation de phase et cristallisation de phases riches en cations à force de champ élevée). Suivi de l'évolution structurale des verres en fonction de leur composition par approche multi-spectroscopique (spectroscopies optiques (absorption et luminescence), EXAFS, RMN, Raman, RPE). Etude de la cinétique de cristallisation des verres. Etude de la cinétique d'altération des verres en milieu aqueux et caractérisation structurale des produits d'altération. Impact d'irradiations externes (électrons, ions lourds) pour simuler l'effet des rayonnements α et β sur la structure de céramiques, vitrocéramiques et verres et suivi des défauts ponctuels générés et de leur stabilité thermique par RPE essentiellement. Collaboration avec le CEA et AREVA.

De 2011 à 2014, préparation, caractérisation et étude des propriétés de vitrocéramiques pour applications non nucléaires: électrolytes solides (LISICON), vitrocéramiques LAS à très faible coefficient de dilatation (collaboration Corning).

Depuis 2013, étude fondamentale structurale et cristallisation de verres simples boratés et borosilicatés très riches en terres rares : structure du réseau vitreux et environnement des terres rares. Fibres optiques silicatées dopées par des terres rares (Yb) et élaborées par méthode plasma (SPCVD): optimisation du procédé de synthèse et caractérisation des verres obtenus (collaboration iXblue).

Depuis janvier 2014, suite à la création de l'IRCP à Chimie-ParisTech et du partenariat avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) : études physicochimiques (présence de phases cristallines, réactivité verre-céramique, altération atmosphérique) de matériaux du patrimoine (verres et glaçures). Reproduction et caractérisations microstructurales et structurales de matériaux au laboratoire, afin d'élucider les modes opératoires mis en œuvre par les artisans de différentes époques (-4000 av. J.C., Renaissance) et différents lieux (Iran, France).

- **D'octobre 1990 à décembre 1992** en tant qu'**ingénieur de recherche au Centre de Recherche de Saint-Gobain** (Aubervilliers, 93) : Etudes appliquées sur la formulation de compositions verrières en vue de la fabrication de nouveaux verres ou de l'amélioration de verres existants destinées à la fabrication de fibres de renforcement (réactivité des matières premières lors de la fusion, coloration, oxydo-réduction, solubilité des sulfates). Etude

fondamentale sur l'oxydation des verres (étude réalisée en collaboration avec James Barton, directeur technique de Saint-Gobain Recherche).

- **D'octobre 1987 à octobre 1990**: **Thèse de Doctorat** de l'Université Pierre et Marie Curie.

Thèse effectuée au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (devenu IRCP) à l'ENSCP sous la direction du Pr. D. Gourier.
« *Contribution à l'étude du photochromisme des verres à base d'halogénures d'argent* ».
Elaboration de verres, traitement de nucléation + croissance, étude des phénomènes de noircissement sous UV et de blanchiment thermique in situ par RPE (suivi de l'environnement et de la concentration en ions Cu^{2+}). Mise au point de modèles cinétiques de piégeage (noircissement) et de dépiégeage (blanchiment) des électrons et des trous électroniques formés sous UV dans des verres photochromes standards. Etude des mécanismes dans le cas de verres photochromes à haut indice et à photochromisme évolutif.
Convention CIFRE avec la société CORNING EUROPE à Avon (77)

- **D'octobre 1986 à octobre 1987**: Service national en tant que **scientifique du contingent** au CEA DAM (Bruyères le Châtel, 91)

Sujet: « *Elaboration et caractérisation de ferrites en vue d'application en tant qu'absorbant des ondes radar pour l'armement* »

- **De février 1986 à septembre 1986**: **Stage de DEA** de Sciences des Matériaux de l'Université Pierre et Marie Curie effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (devenu IRCP) à l'ENSCP sous la direction du Pr. D. Vivien et des Dr. A.M. Lejus et J. Théry.

Sujet : « *Elaboration et caractérisation de verres dans le système La_2O_3-Al_2O_3 dopés par de l'europium ou du chrome»*
Effet de la nature du mélange des précurseurs (poudres, coprécipités) sur l'aptitude à la vitrification par hypertrempe. Etude de la cristallisation (traitements isothermes, ATD). Etude structurale par spectroscopie optique (absorption, fluorescence) de l'évolution de l'environnement des ions Cr^{3+} et Eu^{3+} dans les verres et au cours de leur cristallisation.

- **D'avril 1985 à juin 1985** : **Stage ingénieur ENSCP** (deuxième année) au Centre de Recherche de Saint-Gobain (Aubervilliers, 93).

« Synthèse et caractérisation de couches minces hydrophiles pour vitrage antibuée »
Préparation sous plasma et greffage à l'aide de silanes de couches de polymères hydrophiles à la surface d'échantillons de verre à vitre. Caractérisations des couches par infrarouge. Tests d'hydrophilie et de tenue au cours du temps des couches déposées.

Organisation d'ateliers et de conférences

Co-organisation de l'école thématique « Du verre au cristal : Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux »
Ecole thématique du CNRS (GDR Verres)
Co-organisation avec L. Cormier, D. Neuville et L. Montagne
Du 13 au17 mai 2013 à La vieille Perrotine, Ile d'Oléron

Co-organisation de l'école thématique « Du verre au liquide : mesures des propriétés et études structurales à haute température »
Ecole thématique du CNRS (GDR Verres)
Co-organisation avec L. Cormier, D. Neuville et L. Montagne
Du 30 mars au 3 avril **2015** à La Ville Clythia, Fréjus

Participation à l'organisation de l'atelier « Verres Irradiés » (GDR Verres)
Organisateur principal : W. Blanc
Du 17 au18 novembre **2015** à Nice

Participation à l'organisation du symposium intitulé International Symposium on Glass Degradation in Atmospheric Conditions (16-17 nov. **2017**).
Co-organisation avec I. Biron, O. Majérus, F. Alloteau et P. Lehuédé dans le cadre de l'équipe PCMTH (IRCP/C2RMF). https://glassatm.chimie-paristech.fr

Participation à l'organisation de ESG et PNCS **2018** (session Heritage, History and Scholar) 14th European Society of Glass Conference et 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids qui se tiendront du 9 au 13 juillet 2018 à Saint-Malo (France). https://pncs-esg-2018.sciencesconf.org/

Séminaires

Structural investigations and properties of glasses containing rare-earths
D. Caurant
Séminaire à l'Institut de Spectroscopie de Troitsk, 14 octobre **2009**, Troitsk, Région de Moscou, Russie.

How to control the solubility of high field strength cations in silicate glasses?
D. Caurant
Séminaire à l'Institut de Spectroscopie de Troitsk, 25 octobre **2012**, Troitsk, Région de Moscou, Russie.

Autres activités scientifiques

Participations à des jurys de thèse (en tant qu'examinateur ou encadrant)

1/ Pascal Loiseau, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en novembre **2001**) *"Contribution à l'étude de vitrocéramiques à base de zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue"* (en tant qu'encadrant)

2/ Isabelle Bardez, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en novembre **2004**) *"Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue*" (en tant qu'encadrant)

3/ Virginie Aubin-Chevaldonnet, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en novembre **2004**).
"Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif" (en tant qu'encadrant)

4/ Clémentine Cousi, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II (soutenue en novembre **2004**).
"Séparation de phase et cristallisation induites par l'ajout de molybdène et de phosphore dans un verre silico-sodo-calcique " (en tant qu'examinateur)

5/ Arnaud Quintas, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en septembre **2007**)

"Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare" (en tant qu'encadrant)

6/ Magali Magnin, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en septembre **2009**)
"Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène " (en tant qu'encadrant)

7/ Clément Mendoza, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1 (soutenue en septembre **2010**)
"Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares. Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets "(en tant qu'examinateur)

10/ Nolwenn Chouard, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en novembre **2011**).
"Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène " (en tant qu'encadrant)

11/ Emmanuel Véron, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (soutenue en novembre **2011**)
"Synthèse et étude structurale de la gelhénite au bore $Ca_2Al_{2-x}B_xSiO_7$ *: mécanisme de substitution B/Al et ordre local* " (en tant qu'examinateur)

12/ Tatiana Taurines, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (soutenue en novembre **2012**)
"Etude de vitrocéramiques modèles riches en $CaMoO_4$ *pour le confinement de déchets nucléaires"* (en tant qu'examinateur)

13/ Estelle Gasnier, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (soutenue en octobre **2013**)
"Etude structurale et propriétés de verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs" (en tant qu'examinateur)

14/ Hélène Trégouët, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en janvier **2016**)
"*Environnement et propriétés des terres rares dans les verres d'oxydes* " (en tant qu'encadrant)

15/ Alexandre Barnini, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en décembre **2017**)
"*Mise au point de nouvelles compositions complexes de verres de silice dopés ytterbium pour l'industrie du laser fibre*" (en tant qu'encadrant)

Referee pour divers journaux:

Journal of the American Ceramic Society
European Journal of Glass Technology
American Mineralogist
Solid State Sciences
Journal of Nuclear Materials
Journal of Non-Crystalline Solids
Minerological Magazine
Matériaux et Techniques
International Journal of Applied Glass Science
Journal of Alloys and Compounds

Expertise de projets ANR relatifs à des sujets sur les verres ou sur les déchets nucléaires (2 en 2013, 1 en 2014, 1 en 2015, 1 en 2018)

Membre des GDR Nomade et Matinex (matrices de confinement) de 1999 à 2012 et du GDR Verres de 2010 à 2017.

Membre du bureau du GDR Matinex de 2011 à 2012

Membre du Conseil d'Administration de l'USTV (Union pour la Science et la Technologie Verrière) de 2014 à 2017.

Collaborations, contrats de recherche et autres

Depuis mon entrée au CNRS en 1993, j'ai été amené à engager de nombreuses collaborations afin de mener à bien mes différentes études. Voici la liste des principales collaborations internes à l'IRCP, nationales et internationales dans lesquelles j'ai été engagé.

Collaborations internes à l'IRCP : Pascal Loiseau, Odile Majérus, Didier Gourier, Gérard Aka, Gilles Wallez, Laurent Binet, Noël Baffier, Cédric Guyon, Philippe Barboux, Jean-Claude Badot, Philippe Vermaut, Edmond Samuel, Grégory Lefèvre, Antoine Seyeux, Anne Bouquillon (IRCP-C2RMF), Isabelle Biron (IRCP-C2RMF), Patrice Lehuédé (IRCP-C2RMF), Olivier Dargaud (IRCP-C2RMF-Sèvres)

Collaborations nationales : Thibault Charpentier (CEA Saclay), Christel Gervais (UPMC, Paris), François Ribot (UPMC, Paris), Laurent Cormier (UPMC, Paris), Daniel Neuville (IPGP, Paris), François Méar (ENSCL, Lille), Jean-Pierre Pereira-Ramos (ICMPE, Thiais), Rita Baddour-Hadjean (ICMPE, Thiais), Hervé Vezin (LASIR, Lille), Catherine Fillet (CEA Marcoule), Thierry Advocat (CEA Marcoule), Jean-Luc Dussossoy (CEA Marcoule), Florence Bart (CEA Marcoule), Olivier Pinet (CEA Marcoule), Sylvain Peget (CEA Marcoule), Frédéric Angéli (CEA Marcoule), Sophie Schuller (CEA Marcoule), Dominique de Ligny (Université Lyon 1), Gérard Panczer (Université Lyon 1), Thierry Cardinal (ICMCB, Bordeaux), Michel Ephritikhine (CEA Saclay), Léo Mazerolles (ICMPE, Thiais), Jean-Marc Costantini (CEA Saclay), Philippe Deniard (IMN, Nantes), Stéphane Jobic (IMN, Nantes), Stéphane Esnouf (LSI, Palaiseau), Cécile Jousseaume (Saint-Gobain, Aubervilliers), Monika Backhaus (Corning, Avon), Thierry Robin (iXblue, Lannion), Christelle Martin (ANDRA, Châtenay-Malabry), Eric Chappel (LCMI, Grenoble), F. Studer (Crismat, Caen), M. Willmann (CNES, Toulouse)

Collaborations internationales : Dmitri Pytalev (RAS, Troitsk, Russie), Sergei Klimin (RAS, Troitsk, Russie), Marina Popova (RAS, Troistk, Russie), Melissa Anne Denecke (ANKA, Karlsruhe, Allemagne), Christoph Elschenbroich (Philipps-Universität, Marburg, Allemagne), Konstantin Klementiev (HASYLAB, Hambourg, Allemagne),

Contrats de recherche industriels et autres sources de financement:

- Etude sur les matériaux pour batteries au lithium (1993-1998)
Direction des Recherches et Etudes Techniques (DRET) (Mme Girault)
(Financement d'études)
Participant (responsable : N. Baffier, LCAES, ENSCP)

- Etude sur les luminophores (1993-1995)
Thomson-CSF, Laboratoire Central de Recherches, Orsay (M. Pham-Thi)
(Financement d'études)

Participant (responsable : D. Gourier, LCAES, ENSCP)

- Etude sur les matériaux photoactifs (1997-2000)
Rhodia, Centre de recherche d'Aubervilliers (I. Klur)
(Financement d'une thèse : A. Renault-Morcrette)
Participant (responsable : D. Gourier, LCAES, ENSCP)

- Etudes sur les matrices de confinement pour déchets hautement radioactifs (1998-2018)

- CEA Valrho Marcoule (DEN/DTCD/SECM) et COGEMA puis AREVA
Etudes sur des verres, vitrocéramiques et céramiques de stockage
(Financement de 7 thèses : P. Loiseau, I. Bardez, V. Aubin-Chevaldonnet, A. Quintas, M. Magnin, N. Chouard, S. Achigar)
Principal responsable (autres responsables: N. Baffier, D. Gourier et O. Majérus)

- Chaire « Ingénierie nucléaire » ParisTech soutenue par AREVA
(Financement de plusieurs études et d'un post-doctorat : A. Tournié)
Responsable ou participant suivant les années (avec O. Majérus)

-ANDRA Châtenay-Malabry
Etudes d'altération de verres nucléaires simplifiés
(Financement d'un post-doctorat : G. Manolescu)
Participant (responsable : O. Majérus)

- GDR Nomade (Nouveaux Matériaux pour les Déchets) (1999-2006)
et GDR Matinex (Matériaux Innovants en conditions Extrêmes) (2007-2012)
(Financements d'études)
Principal responsable

- **Etude sur les vitrocéramiques à faible coefficient de dilatation** (2011-2012)
Saint-Gobain recherche (Aubervilliers) et Eurokera (Chierry)
Etude de la coloration de verres et vitrocéramiques d'aluminosilicate de lithium
(Financement de 2 post-doctorats : R. Boulesteix, M. Chavoutier)
Principal responsable

- Etude sur la structure et la cristallisation des verres du système SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 (2013-2015)
DIM Oxymore (Matériaux oxydes) (région Ile de France)
(Financement d'une thèse : H. Trégouët)
Principal responsable

- Etude des glaçures plombifères de la Renaissance française (2015-2018)

- DIM Oxymore (Matériaux oxydes) (région Ile de France)
(Financement d'une thèse : G. Roisine)
Principal responsable avec A. Bouquillon (C2RMF)

- DIM MAP (Matériaux Anciens et Patrimoine) (région Ile de France)
(Financement d'un post-doctorat : M. Godet)
Participant (responsable : L. Cormier, IMPMC, UPMC)

Encadrements de thèses, master et autres

Encadrement de doctorants

1/ **Béatrice Garcia**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en **1994**)
Directeur de thèse : Pr. Noël Baffier
Taux de co-encadrement : 20%
"Caractérisation structurale d'oxydes de cobalt et de nickel synthétisés par "chimie douce" et étude de leur comportement électrochimique comme matériaux cathodiques de batteries au lithium"

2/ **Brigitte Pequenard**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en **1995**)
Directeur de thèse : Pr. Noël Baffier
Taux de co-encadrement : 20%
"Comportement électronique, magnétique et structural des oxydes de vanadium $Li_xV_2O_5$ orthorhombiques ($0 < x < 2$) en liaison avec leur utilisation comme cathode réversible dans les batteries au lithium"

3/ **Valérie Bianchi**, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en **1998**)
Directeur de thèse : Dr. Jean-Pierre Pereira-Ramos
Taux de co-encadrement : 50%
"Contribution à l'étude de $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ comme matériau cathodique pour accumulateurs au lithium: synthèse, structure et propriétés électrochimiques"

4/ **Alice Renault-Morcrette**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en mars **2000**). Directeur de thèse : Pr. Didier Gourier
Taux de co-encadrement : 50%
"Etude de la photoactivité du dioxyde de titane: apport de la résonance paramagnétique électronique"

5/ **Pascal Loiseau**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en novembre **2001**).
Directeur de thèse : Pr. Noël Baffier
Taux de co-encadrement : 90%
"Contribution à l'étude de vitrocéramiques à base de zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue"

6/ **Isabelle Bardez**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en novembre **2004**)
Directeur de thèse : Pr. Noël Baffier
Taux de co-encadrement : 90%
"Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de erres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue"

7/ **Virginie Aubin-Chevaldonnet**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en novembre **2004**). Directeur de thèse : Pr. Didier Gourier
Taux de co-encadrement : 70%
"Synthèse, caractérisation et étude du comportement sous irradiation électronique de matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif"

8/ **Arnaud Quintas**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en septembre **2007**)
Directeur de thèse : Pr. Didier Gourier
Taux de co-encadrement : 70%

"Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare"

9/ **Magali Magnin**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en septembre **2009**)
Directeur de thèse : Pr. Didier Gourier
Taux de co-encadrement : 50%
"Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène "

10/ **Nolwenn Chouard**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue le 10 novembre **2011**). Finaliste du prix de thèse ParisTech 2012.
Directeur de thèse : Pr. Didier Gourier
Taux de co-encadrement : 90%
"Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène "

11/ **Hélène Trégouët**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en janvier **2016**)
Directeur de thèse : Pr. Didier Gourier
Taux de co-encadrement : 70%
"*Environnement et propriétés des terres rares dans les verres d'oxydes* "

12/ **Alexandre Barnini**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (soutenue en décembre **2017**)
Directeur de thèse : Pr. Gérard Aka
Taux de co-encadrement : 80%
"*Mise au point de nouvelles compositions complexes de verres de silice dopés ytterbium pour l'industrie du laser fibre*"
Prix de l'USTV (Union pour la Science et la Technologie Verrières) 2017

13/ **Karim Zarkout**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (démarrée en septembre **2013,** abandon de l'étudiant sans soutenance en septembre **2016**)
Directeur de thèse : Dr. Laurent Binet
Taux de co-encadrement : 20%
"*Recherche des procédés d'élaboration de décors à base d'oxydes de fer de céramiques appartenant aux collections des musées de France*"

14/ **Fanny Alloteau**, Thèse de doctorat de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University (soutenue en octobre **2017**)
Directeur de thèse : Dr. Anne Bouquillon
Taux de co-encadrement : 10%
"Effet protecteur des sels de zinc contre l'altération atmosphérique des œuvres en verre de musée"

15/ **Gauthier Roisine**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (démarrée en novembre **2015**) Directeur de thèse : Dr. Anne Bouquillon
Taux de co-encadrement : 60%
"*Céramiques glaçurées de Bernard Palissy*"

16/ **Mélissande Chevaucherie**, Thèse de doctorat de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University (démarrée en octobre **2017**)
Directeur de thèse : Dr. Armelle Ringuédé
Taux de co-encadrement : 50%

"*Etude in-situ de la céramisation de verres par spectroscopie d'impédance*"

17/ **Sophie Achigar**, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (démarrée en février **2018**) Directeur de thèse : Pr. Didier Gourier
Taux de co-encadrement : 60%
"*Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres borosilicatés riches en Zr, Mo et P destinés au conditionnement de déchets nucléaires de démantèlement* "

Encadrement de post-doctorants et d'ATER

1/ **Dominique de Ligny**, Poste d'ATER au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (ENSCP), de **septembre 2003 à septembre 2004**. *Etude de la cristallisation d'apatites silicatées de terre rare dans des verres afin de développer des matrices spécifiques de conditionnement pour les actinides mineurs ou le plutonium.*

2/ **Gabriela Manolescu**, Post-doctorante au LCMCP en collaboration avec l'ANDRA (co-encadrement avec P. Barboux et O. Majérus du LCMCP) de **mai 2009 à mai 2010**. *Etude et spéciation des terres rares dans les processus d'altération de verres borosilicatés simples en fonction des conditions d'altération et en particulier de la composition initiale de la solution : application aux conditions de stockage géologique sur le site de Bure (Meuse).*

3/ Rémy Boulesteix, Post-doctorant au LCMCP en collaboration avec le centre de recherche de SAINT-GOBAIN (Aubervilliers) (co-encadrement avec O. Majérus du LCMCP) de **mars à juillet 2011** (départ prématuré du post-doctorant suite à l'obtention d'un poste de Maître de Conférences à l'Université de Limoges). *Evolution de la valence et de l'environnement des cations au cours de traitements thermiques de céramisation de verres silicatés et son effet sur la coloration des vitrocéramiques.*

4 / **Marie Chavoutier**, Post-doctorante au LCMCP en collaboration avec le centre de recherche de SAINT-GOBAIN (Aubervilliers) (co-encadrement avec O. Majérus du LCMCP) de **novembre 2011 à novembre 2012.** *Origine de la coloration de verres et vitrocéramiques appartenant au système* SiO_2-Al_2O_3-Li_2O-ZrO_2-TiO_2.

5/ **Aurélie Tournié**, Post-doctorante au LCMCP dans le cadre de la chaire Areva à l'ENSCP (co-encadrement avec O. Majérus du LCMCP) de **décembre 2011 à décembre 2012.** *Comment la sorption des ions modifie la dissolution des verres silicatés, applications au cas de la durabilité des verres de confinement.*

Encadrement d'étudiants en DEA, MASTER 2, ou en 3ème année d'école d'ingénieurs

1/ **Nicolas Nadaud**, Stage de troisième année de l'ESPCI (**1992**) (encadrement réalisé au centre de recherche de Saint-Gobain à Aubervilliers avant que j'intègre le CNRS)
"Etude par ATD-ATG et diffraction X du comportement en fonction de la température d'un mélange vitrifiable de verre E "

2/ **Nathalie Demoncy**, Stage de DEA de Sciences des Matériaux de l'Université Paris VI (**1993**)
"Défauts ponctuels créés par broyage dans le luminophore CaS:Eu"

3/ **Isabelle Ronot**, Stage de DEA de Sciences des Matériaux de l'Université Paris VI (**1994**)

"Désordre local et défauts ponctuels produits par pressage dans le sulfure de calcium"

4/ **Didier Bonnet**, Stage de troisième année de l'ESPCI (**1994**)
"Synthèse par chimie douce et caractérisation structurale et électrochimique de matériaux cathodiques $LiNi_xCo_{1-x}O_2$"

5/ **Valérie Bianchi**, Stage de DEA de Chimie Inorganique de l'Université Paris VI (**1995**)
"Optimisation des conditions de synthèse de $LiNiO_2$ *par chimie douce*"

6/ **Philippe Chaboche**, DEA de Chimie Inorganique de l'Université Paris VI (février-juin **1996**)
"Synthèse et caractérisation structurale du composé $LiNiO_2$ *en vue de son application comme matériau cathodique pour batterie au lithium"*

7/ **Alice Renault**, Stage de DEA de Chimie Inorganique de l'Université Paris VI (février-juin **1996**)
"Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE) des défauts ponctuels dans les pigments de dioxyde de titane"

8/ **Céline Curabet-Belhomme**, Stage de DEA d'Electrochimie de l'Université Paris VI (février-juin **1997**)
"Synthèse, caractérisation structurale et étude électrochimique de matériaux cathodiques du type $LiNi_{1-z}Al_zO_2$ *et* $LiNi_{1-z}B_zO_2$ *pour batteries au lithium"*

9/ **François Ritaly**, Stage de DEA de Chimie Analytique de l'Université Paris VI (février-juin **1998**)
"Effet de la taille des grains et des domaines de cohérence sur le comportement en cyclage du matériau cathodique $LiNiO_2$*"*

10/ **Eric Boyer**, Stage de microthèse de troisième année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (février-juin **2000**)
"Etude de verres destinés au confinement de l'iode radioactif"

11/ **Odile Majérus**, Stage de DEA de Sciences des Matériaux de l'Université Paris VI (février-juin **2000**)
"Préparation et caractérisation de vitrocéramiques silicatées renfermant de la zirconolite $CaZrTi_2O_7$ *destinées au confinement des déchets nucléaires de haute activité"*

12/ **Isabelle Bardez**, Stage de DEA de Chimie Inorganique de l'Université Paris VI (février-septembre **2001**)
"Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite $CaHfTi_2O_7$ *destinées au confinement des actinides"*

13/ **Adeline Dannoux**, Stage de microthèse de troisième année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (février-juin **2003**)
"Elaboration et caractérisation de hollandites de type $Ba_xCs_y(M,Ti)_8O_{16}$ *avec* $M=Fe^{3+}$, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+} *et* Mg^{2+}*) destinées au confinement du césium radioactif"*

14/ **Samuel Dodane**, stage de DEA de Sciences des Matériaux de l'Université Paris VI (février-juin **2003**)

"Elaboration et caractérisation de verres riches en terres rares destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité"

15/ **Edward Fadel**, Stage de microthèse de troisième année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (février-juin **2005**)
"Etude de la structure et de la cristallisation de verres du système SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO contenant du molybdène"

16/ **Marion Lenoir**, stage de Master de Sciences des Matériaux et Nano-Objets de l'Université Paris VI (février-juin **2006**)
"Effet de la nature de l'alcalin sur la structure et les propriétés de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares destinés au confinement de déchets nucléaires"

17/ **Ning Li**, stage de Master Molécules et Matériaux Inorganiques de l'Université P. et M. Curie (février-juin **2008**)
"Effet des terres rares sur la structure et la cinétique d'altération de verres borosilicatés "

18/ **Nadia Guezi-Hasni**, stage de Master 2 Pro : Surfaces, couches minces et nanomatériaux de l'Université D. Diderot (février-juillet **2010**)
"Etude de la cristallisation de verres nucléaires simplifiés contenant des terres et du molybdène "

19/ **Tarik Gérardin**, stage de Master 2 Pro: Surfaces, couches minces et nanomatériaux de l'Université D. Diderot (février-juillet **2011**)
"Effet des ions Mg^{2+}, Ca^{2+} et Zn^{2+} sur la cinétique d'altération et la pellicule altérée d'un verre de borosilicate de sodium contenant 1% molaire de Eu_2O_3"

20/ **Laura Lander**, stage de Master 2 de l'ENS Ulm (février - juillet **2013**)
"Etude des modes d'élaboration de décors de céramiques Grecques à base d'oxyde de fer"

21/ **Natan Capobianco**, stage de Master 2 de l'ENS Ulm (février - juillet **2014**)
"Etude des inclusions microcristallines dans des glaçures de céramiques de la Renaissance"

22/ **Emmie Beauvoit**, stage de Master 2 Archéométrie et Matériaux du Patrimoine Culturel de l'Université Bordeaux Montaigne (janvier - juin **2017**)
"Céramique glaçurée de la Renaissance : reproduire Palissy pour découvrir ses secrets"

23/ **Pierre Quesselaire**, stage Master 2 de Chimie de Paris Centre (janvier- juillet **2017**)
"Etudes structurales et microstructurales de préformes de fibres optiques en silice dopées ytterbium, élaborées par un nouveau procédé plasma"

24/ **Adèle Munoz-Bon**, stage Master 2 de Science des Matériaux et Nano-Objets de l'Université Paris VI (février- juillet **2018**)
"Origine de la couleur dans les émaux de Bernard Palissy : Etude de verres simples SiO_2 -(1-x) PbO- x Na_2O, colorés par le fer ou le cuivre"

Encadrement d'étudiants en MASTER 1, Maîtrise et autres

1/ **Hélène Hubert**, Stage de deuxième année de l'IST de l'Université Paris VI (**1993**)
"Elaboration par coprécipitation d'oxydes mixtes $LiNi_xCo_{1-x}O_2$. Caractérisation structurale et électrochimique"

2/ **José Moreira**, Maîtrise de Chimie de l'Université Paris VI (**1994**)
"Synthèse par chimie douce et par méthode classique de matériaux cathodiques $LiNi_xCo_{1-x}O_2$. Etude structurale, chimique et électrochimique"

3/ **Gilles Grégoire**, Scientifique du Contingent (**1995**)
" Elaboration et caractérisation d'oxydes mixtes $LiNi_xMn_{1-x}O_2$"

4/ **Mathieu Bonerandi**, Stage de deuxième année de l'IST de l'Université Paris VI (**1995**)
"Influence des conditions de synthèse sur la non stœchiométrie et le désordre cationique au sein de la structure de $LiNiO_2$, matériau cathodique pour générateurs électrochimiques au lithium"

5/ **Jérôme Lussien**, Stage de Maîtrise de Chimie de l'Université Paris VI (**1996**)
"Influence des conditions de synthèse sur la structure du composé $LiNiO_2$ matériau pour générateurs électrochimiques au lithium"

6/ **Florence Lefort**, Stage de Maîtrise de Chimie de l'Université Paris VI (**1997**)
"Effet des conditions de synthèse sur les caractéristiques structurales de $LiNiO_2$ matériau pour batteries au lithium"

7/ **Raphaël Blum**, Stage de Maîtrise de Chimie de l'Université Paris VI (**1999**)
"Recherche de nouveaux matériaux pour le confinement des radionucléides à vie longue. Elaboration et caractérisation de zirconolite dopée au néodyme"

8/ **Alexandre Le Pelletier**, Stage de deuxième année de l'IST de l'Université Paris VI (**1999**)
"Recherche de nouveaux matériaux pour le confinement des radionucléides à vie longue. Elaboration et caractérisation de vitrocéramiques à base de zirconolite dopées au néodyme"

9/ **Carole Le Bloaz**, Stage de deuxième année de l'IST de l'Université Paris VI (**2000**)
"Elaboration de vitrocéramiques de Li_2MSiO_4 (M=Mg, Zn) dopées au chrome en vue d'applications optiques"

10/ **Jean-Baptiste Baudouin**, stage EPU 4 (Polytech'Paris-UPMC) (**2009**)
"Effets des terres rares sur les processus d'altération des verres borosilicatés"

11/ **Delphine Thibault**, stage EPU 4 (Polytech'Paris-UPMC) (**2009**)
"Etude de la cristallisation d'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ et de powellite $CaMoO_4$ dans un verre modèle de confinement des déchets nucléaires "

12/ **Laura Lander**, stage Master 1 (ENS Ulm) (**2012**)
"Synthèse et caractérisation de vitrocéramiques du système SiO_2-P_2O_5-Al_2O_3-TiO_2-Li_2O envisagés comme conducteurs ioniques "

13/ **Victor de Seauve**, stage de deuxième année de l'ENSCP (**2013**)
"Conservation des objets en verre du patrimoine. Etude d'un traitement à base d'ions métalliques"

14/ **Thibault Lerouge**, stage de deuxième année de l'ENSCP (**2014**)
" Etude de l'environnement et des propriétés des terres rares dans des verres riches en bore"

Publications, ouvrages et brevets

Publications dans des revues à comité de lecture

P1. *"A time resolved electron paramagnetic resonance study of photochromic glasses"*
D. Caurant, D. Gourier, M. Prassas
Riv. Staz. Sper. Vetro 5 (**1990**) 91-94

P2. *"Electron-paramagnetic-resonance study of silver halide photochromic glasses. Darkening mechanism."*
D. Caurant, D. Gourier, M. Prassas
J. Appl. Phys. 71 (**1992**) 1081-1090.

P3. *"Elaboration and devitrification study of glasses in the Al_2O_3 - La_2O_3 system"*
D. Caurant, A. M. Lejus, J. Théry, D. Vivien
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 29 (**1992**) 1205-1215.

P4. *"Investigation of Al_2O_3 - La_2O_3 glasses using Eu^{3+} and Cr^{3+} as structural probes"*
D. Caurant, A. M. Lejus, J. Théry, D. Vivien
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 30 (**1993**) 307-324.

P5. *"The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II"*
J. L. Barton, D. Caurant
Riv. Staz. Sper. Vetro 23 (**1993**) 193-198.

P6. *"Bleaching mechanism of silver halide photochromic glasses"*
D. Caurant, D. Gourier, D. Vivien, M. Prassas
J. Appl. Phys. 73 (**1993**) 1657-1668.

P7. *"Mechanism of photochromism in nanometer size silver halide particles"*
D. Gourier, D. Caurant
An. Chim. Fr. 18 (**1993**) 319-328.

P8. *"Point defects produced by grinding of CaS phosphors: an electron spin resonance study"*
D. Caurant, D. Gourier, N. Demoncy, M. Pham-Thi
Radiat. Eff. Defects 135 (**1995**) 115-119.

P9. *"Paramagnetic defects induced by mechanical stress in calcium sulfide phosphor"*
D. Caurant, D. Gourier, N. Demoncy, I. Ronot, M. Pham-Thi
J. Appl. Phys. 78 (**1995**) 876-892.

P10. *"Electron Nuclear Double Resonance of Polarons in α-$Li_xV_2O_5$"*
B. Pequenard, D. Gourier, D. Caurant
J. Phys. Chem. 100 (**1996**) 9152-9160.

P11. *"Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $LiNi_x\ Co_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) cathode materials"*
D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia, J. P. Pereira-Ramos
Solid State Ionics 91 (**1996**) 45-54.

P12. *"Synthesis and characterization of $LiNi_zMn_{1-z}O_2$ ($0.5 \leq z \leq 1$) cathode materials prepared by chimie douce"*
D. Caurant, N. Baffier, V. Bianchi, G. Grégoire , S. Bach
J. Mat. Chem. 6 (**1996**) 1149-1155.

P13. *"Influence of the nature of the ligands on the electronic ground state of organouranium (V) compounds, studied by electron paramagnetic resonance"*
D. Gourier, D. Caurant, J. C. Berthet, C. Buisson, M. Ephritikhine
Inorg. Chem. 36 (**1997**) 5931-5936.

P14. *"Bis(benzene)chromium -A sandwich complex spin trap as revealed by ENDOR spectroscopy"*
E. Samuel, D. Caurant, D. Gourier, C. Elschenbroich, K. Agbaria
J. Am. Chem. Soc. 120 (**1998**) 8088-8092.

P15. *"EPR and angle selected ENDOR study of 5f-ligand interactions in the $[U(\eta^7\text{-}C_7H_7)_2]^-$ anion, an f^1 analogue of uranocene"*
D. Gourier, D. Caurant, T. Arliguie, M. Ephrtikhine
J. Am. Chem. Soc. 120 (**1998**) 6084-6092.

P16. *"Synthesis and electrochemical properties of $LiNiO_2$ prepared via an aqueous solution technique"*
B. Garcia, D. Caurant, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier
Chem. Lett. 6 (**1998**) 543-544.

P17. *"Effect of synthesis and lithium deficiency on electrochemical properties of $LiNiO_2$"*
J. P. Pereira-Ramos, S. Bach, J. Farcy, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, P. Willmann
ITE Battery Lett. 1 (**1999**) 80-90.

P18. *"Synthesis, structural characterization and magnetic properties of quasistoichiometric $LiNiO_2$"*
V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, C. Belhomme, E. Chappel, G. Chouteau, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, A. Sulpice, P. Wilmann
Solid State Ionics 140 (**2001**) 1-17.

P19. *"Electrochemical investigation of the Li insertion-extraction reaction as a function of lithium deficiency in $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$"*
V. Bianchi, S. Bach, C. Belhomme, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, D. Caurant, N. Baffier, P. Wilmann
Electrochim. Acta 46 (**2001**) 999-1011.

P20. *"High magnetic field study of quasi-stoichiometric $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$"*
E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, G. Chouteau, C. Darie, C. Delmas, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier
Physica B 294-295 (**2001**) 124-127.

P21. *"Nouvelles matrices vitrocéramiques silicatées renfermant de la zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) destinées au confinement des déchets nucléaires à vie longue »*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Verre 7(1) (**2001**) 8-16.

P22. *"Crystallisation of zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) in SiO_2-Al_2O_3-CaO glasses containing simulated actinides nuclear wastes"*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet
Phys. Chem. Glasses 43C (**2002**) 195-200.

P23. *"Lanthanide and actinide incorporation in zirconolite based glass ceramics"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Phys. Chem. Glasses 43C (**2002**) 201-206.

P24. *" Interlayer magnetic frustration in quasistoichiometric $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$"*
E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, S. de Brion, G. Chouteau, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier
Phys. Rev. B 66 (**2002**) 132412-1 – 132412-4.

P25. *"Crystallization study of (TiO_2,ZrO_2)-rich SiO_2-Al_2O_3-CaO glasses. Part I: Preparation and characterization of zirconolite-based glass ceramics "*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet
J. Mater. Sci. 38 (**2003**) 843-852.

P26. *"Crystallization study of (TiO_2,ZrO_2)-rich SiO_2-$Al2O_3$-CaO glasses. Part II: Surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (DTA)"*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet
J. Mater. Sci. 38 (**2003**) 853-864.

P27. *"Glass-ceramic nuclear waste forms obtained from SiO_2-Al_2O_3-CaO-ZrO_2-TiO_2 glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): Study of internal crystallization"*
P. Loiseau, D. Caurant, L. Mazerolles, N. Baffier, C. Fillet
J. Nucl. Mater. 335 (**2004**) 14-32.

P28. *"Structural characterization of rare earth rich glasses for nuclear waste immobilisation"*
I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, J. L. Dussossoy, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville
Phys. Chem. Glasses 46 (**2005**) 320-329.

P29. *"Defects induced by electron irradiation in hollandite ceramics, specific radioactive cesium-host wasteforms: a ^{57}Fe Mössbauer study"*
N. Nguyen, A. Ducouret, F. Studer, V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, J. M. Costantini
Hyperfine Interact. 166 (**2005**) 489-493.

P30. *"Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses"*
D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, J. L. Dussossoy
J. Nucl. Mater. 354 (**2006**) 143-162.

P31. *"Development and characterization of rare earth-rich glassy matrices envisaged for the immobilization of concentrated nuclear waste solutions"*
I. Bardez, D. Caurant, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet
Nucl. Sci. Eng. 153 (**2006**) 272-284.

P32. *"Paramagnetic defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for caesium storage"*
V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, D. Caurant, S. Esnouf, T. Charpentier, J. M. Costantini
J. Phys. Condens. Matter. 18 (**2006**) 4007-4027.

P33. *"Preparation and characterization of (Ba,Cs)(M,Ti)$_8$O$_{16}$ (M=Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Mg^{2+}) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization"*
V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, A. Dannoux, D. Gourier, T. Charpentier, L. Mazerolles, T. Advocat
J. Nucl. Mater. 366 (**2007**) 137-160.

P34. *"Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO$_2$-B$_2$O$_3$-Na$_2$O-CaO glasses"*
D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet
J. Amer. Ceram. Soc. 90 (**2007**) 774-783.

P35. *"Crystallization of a rare-earth rich aluminoborosilicate glass with varying CaO/Na$_2$O ratio"*
A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J.-L. Dussossoy, P. Vermaut
J. Amer. Ceram. Soc. 90 (**2007**) 712-719.

P36. *"Incommensurate modulations in a hollandite phase Ba$_x$(Al,Fe)$_{2x}$Ti$_{8-2x}$O$_{16}$ intended for the storage of radioactive cesium"*
V. Aubin-Chevaldonnet, P. Deniard, M. Evain, A. YsolineLeinekugel-Le-Cocq-Errien, S. Jobic, D. Caurant, V. Petricek, T. Advocat,
Z. Krist. 222 (**2007**) 383-390.

P37. *"The permittivity and the conductivity of Ba-hollandite Ba$_{1.16}$M$_{2.32}$Ti$_{5.68}$O$_{16}$ (M=Al, Ga) observed by dielectric spectroscopy"*
V. Aubin-Chevaldonnet, J.C. Badot, D. Caurant
Solid State Ionics 178 (**2007**) 1274-1281.

P38. *"Effect of Al$_2$O$_3$ concentration on zirconolite (Ca(Zr,Hf)Ti$_2$O$_7$) crystallization in (TiO$_2$,ZrO$_2$,HfO$_2$)-rich SiO$_2$-Al$_2$O$_3$-CaO-Na$_2$O glasses"*
D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez, C. Gervais,
J. Mater. Sci. 42 (**2007**) 8558-8570.

P39. *"Crystallization of CaHf$_{1-x}$Zr$_x$Ti$_{2-x}$O$_7$ ($0 \leq x \leq 1$) zirconolite in SiO$_2$-Al$_2$O$_3$-CaO-Na$_2$O-TiO$_2$-HfO$_2$-ZrO$_2$-Nd$_2$O$_3$ glasses"*
D. Caurant, I. Bardez, P. Loiseau
J. Mater. Sci. 42 (**2007**) 10203-10218.

P40. *"NMR study of a rare-earth rich aluminoborosilicate glass with varying CaO/Na$_2$O ratio"*
A. Quintas, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, J-L. Dussossoy
Appl. Magn. Reson. 32 (**2007**) 613-634.

P41. *"Influence of the nature of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass"*
A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, A. Webb, J-L. Dussossoy

J. Non-Cryst. Solids 354 (**2008**) 98-104.

P42. *"Contribution of neodymium optical spectroscopy to the crystal growth study of a silicate apatite in a glassy matrix"*
D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant, D. R. Neuville
Opt. Mater. 30 (**2008**) 1694-1698.

P43. *"Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallization behavior of an aluminoborosilicate glass"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy, T. Charpentier
Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 49(4) (**2008**) 192-197.

P44. *"Distribution des ions alcalins et alcalino-terreux au sein d'un verre d'aluminoborosilicate de terre rare"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, M. Lenoir
Verre 14(3) (**2008**) 47-56.

P45. *"Synthèse et stabilité sous irradiation électronique d'une céramique $Ba_{1.16}Al_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$ de structure hollandite envisagée pour le confinement de cesium radioactif"*
V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, D. Gourier, T. Charpentier, S. Esnouf
C. R. Chimie 12 (**2009**) 1079-1092.

P46. *"Effect of compositionnal variations on charge compensation of AlO_4 and BO_4 entities and on crystallization tendency of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J-L. Dussossoy
Mater. Res. Bull. 44 (**2009**) 1895-1898.

P47. *"Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS NMR and Raman spectroscopies"*
D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier
J. Nucl. Mater. 396 (**2010**) 94-101.

P48. *"Glass-ceramic nuclear waste forms obtained by crystallization of SiO_2-Al_2O_3-CaO-ZrO_2-TiO_2 glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): Study of the crystallization from the surface"*
P. Loiseau, D. Caurant
J. Nucl. Mater. 402 (**2010**) 38-54.

P49. *"Contribution of first-principles calculations to multinuclear NMR analysis of borosilicate glasses"*
A. Soleilhavoup, J-M. Delaye, F. Angeli, D. Caurant, T. Charpentier
Magn. Reson. Chem. 48 (**2010**) S159-S170

P50. *"Structural characterization of Nd-doped Hf-zirconolite $Ca_{1-x}Nd_xHfTi_{2-x}Al_xO_7$ ceramics"*
D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez
J. Nucl. Mater. 407 (**2010**) 88-99.

P51. "*Crystallization and structural study of a MoO_3-rich aluminoborosilicate glass with increasing Nd_2O_3 content*"
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peuget, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos

J. Non-Cryst. Solids 357 (**2011**) 2752-2762.

P 52. "*Effect of boron oxide addition on the Nd^{3+} cations environment in a Nd-rich soda-lime aluminoborosilicate glass"*
O. Majérus, D. Caurant, A. Quintas, J.-L. Dussossoy, I. Bardez, P. Loiseau
J. Non-Cryst. Solids 357 (**2011**) 2744-2751.

P53. *"Modification of molybdenum structural environment in borosilicate glasses with increasing content of boron and calcium oxide by ^{95}Mo MAS NMR"*
M. Magnin, S. Schuller, C. Mercier, J. Trébosc, D. Caurant, O. Majérus, F. Angéli, T. Charpentier
J. Am. Ceram. Soc. 94 (**2011**) 4274-4282.

P54. *"Transformation and clustering of defects induced by electron irradiation in barium hollandite ceramics for radioactive cesium storage: Electron paramagnetic resonance study"*
V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, D. Caurant, J-M. Costantini
J. Appl. Phys. 111 (**2012**) 083504-1-14

P55. *"Lanthanum and neodymium solubility in simplified SiO_2–B_2O_3–Na_2O–Al_2O_3–CaO high level waste glass"*
A. Kidari, J-L. Dussossoy, E. Brackx, D. Caurant, M. Magnin, I. Bardez-Giboire
J. Am. Ceram. Soc. 95 (**2012**) 2537-2544.

P56. "*Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses"*
K. Bourhis, A. Royon, G. Papon, M. Bellec, Y. Petit, L. Canioni, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D. Caurant, M. Treguer, J-J. Videau, T. Cardinal
Mater. Res. Bull. 48 (**2013**) 1637-1644.

P57. "*Impact of boron complexation by Tris buffer on the initial dissolution rate of borosilicate glasses"*
A. Tournié, G. Lefèvre, M-N. Rager, S. Walmé, D. Caurant, P. Barboux
J. Colloid Interf. Sci. 400 (**2013**) 161-167.

P58. "*Effect of TiO_2 content on the crystallization and the color of (ZrO_2-TiO_2)-doped Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses"*
M. Chavoutier, D. Caurant, O. Majérus, R. Boulesteix, P. Loiseau, C. Jousseaume, E. Brunet, E. Lecomte
J. Non Cryst. Solids 384 (**2014**) 15-24.

P59. "*Probing the silicon and aluminum chemical environments in silicate and aluminosilicate glasses by solid state NMR spectroscopy and accurate first-principles calculations*"
E. Gambuzzi, A. Pedone, M. C. Menziani, F. Angeli, D. Caurant, T. Charpentier
Geochim. Cosmochim. Acta 125 (**2014**) 170–185.

P60. "*Spectroscopic investigations on glasses, glass-ceramics and ceramics developed for nuclear waste immobilization*"
D. Caurant
Optics and Spectroscopy 116 (**2014**) 667-676.

P 61. *"Effect of aqueous Mg^{2+} and Ca^{2+} cations on the dissolution kinetics and alteration layer of sodium borosilicate glasses at neutral pH buffered with Tris/HCl"*
O. Majérus, T. Gérardin, G. Manolescu, P. Barboux, D. Caurant
Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Science Technol. B 55 (**2014**) 261-273.

P 62. "*Complements on the effect of TiO_2 content on the crystallization and the color of (ZrO_2-TiO_2)-doped Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses"*
M. Chavoutier, D. Caurant, O. Majérus, R. Boulesteix, P. Loiseau, C. Jousseaume, E. Brunet, E. Lecomte
J. Non Cryst. Solids 408 (**2015**) 150-151.

P 63. *"Effect of MoO_3, Nd_2O_3 and RuO_2 on the crystallization of soda-lime aluminoborosilicate glasses"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, S. Klimin, D. Pytalev, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos
J. Mater. Sci. 50 (**2015**) 219-241.

P 64. *"Structure and crystallization behavior of $La_2O_3.3B_2O_3$ metaborate glasses doped with Nd^{3+} or Eu^{3+} ions"*
D.S. Pytalev, D. Caurant, O. Majérus, H. Trégouët, T. Charpentier, B.N. Mavrin
J. Alloys Compd. 641 (**2015**) 43-55.

P 65. *"Comparative study of the rare earth environment in rare earth metaborate glass (REB_3O_6, RE = La, Nd) and in sodium borate glasses"*
O. Majérus, H. Trégouët, D. Caurant, D. Pytalev
J. Non-Cryst. Solids 425 (**2015**) 91-102.

P 66. *"Thermal stability of SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO glasses with high Nd_2O_3 and MoO_3 concentrations"*
N. Chouard, D. Caurant , O. Majérus, N. Guezi-Hasni, J-L. Dussossoy, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos
J. Alloys Compd. 671 (**2016**) 84-99.

P 67. *"A new insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses"*
F. Alloteau, P. Lehuédé, O. Majérus, I. Biron, A. Dervanian, T. Charpentier, D. Caurant
Corrosion Science, 122 (**2017**) 12-25.

P68. *"ZrO_2 addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: Impact on the network structure"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, T.Charpentier, J-L. Dussossoy
J. Alloys Compd. 714 (**2017**) 47-62.

P69. *"ZrO_2 addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: Impact on rare earths environment and crystallization"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, T.Charpentier, J-L. Dussossoy
J. Alloys Compd. 719 (**2017**) 383-391.

P70. *"The art of Bernard Palissy (1510-1590): influence of firing conditions on the microstructure of iron-coloured high lead glazes"*
G. Roisine, N. Capobianco, D. Caurant, G. Wallez, A. Bouquillon, O. Majérus, L. Cormier, S. Gilette, A. Gerbier
Appl. Phys. A 123 (**2017**) 501.

P71. *"Exploration of glass domain in the SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 system"*
H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, T. Lerouge, L. Cormier
J. Non-Cryst. Solids 476 (**2017**) 158-172.

Publications dans des actes de colloques à comité de lecture

A1. *"Development of zirconolite-based glass-ceramics for the conditioning of actinides"*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majérus, N. Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 663 (**2001**) 179-187.

A2. *"Neodymium incorporation in zirconolite-based glass-ceramics"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 663 (**2001**) 169-177.

A3. *"Structural characterization of polycristalline (Nd,Al)-substituted zirconolite"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 757 (**2003**) 243-250.

A4. *"Zirconolite-based glass-ceramics for actinides immobilization: effect of glass composition and of actinide simulant nature"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 757 (**2003**) 281-287.

A5. *"Competition between internal and surface crystallization in glass-ceramics developed for actinides immobilization"*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majérus, N. Baffier, C. Fillet
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 807 (**2003**) 333-338.

A6. *"Synthesis, characterization and study of the radiation effects on hollandite ceramics developed for Cs immobilization"*
V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, N. Baffier, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, J-M.Costantini, S. Esnouf
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 807 (**2003**) 315-320.

A7. *"Structural characterisations of rare earth-rich glasses for nuclear waste immobilisation"*
I. Bardez, D. Caurant, F. Ribot, P. Loiseau, J-L. Dussossoy, F. Villain, N. Baffier, C. Fillet
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 807 (**2003**) 157-162.

A8. *"Radiation effects on hollandite ceramics developped for radioactive cesium immobilization"*
V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, N. Baffier, S. Esnouf, T. Advocat
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 792 (**2004**) 61-67.

A9. *"Defects induced by electron irradiation in hollandite ceramics, specific radioactive cesium-host wasteforms: a ^{57}Fe Mössbauer study"*
N. Nguyen, A. Ducouret, F. Studer, V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, J M. Costantini

ICAME 2005. Proceedings of the 28th International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2005) held in Montpellier, France, 4–9 September **2005**, Volume I (Part I–II/V), 489-493.

A10. *"Structural role and distribution of alkali and alkaline earth cations in rare earth-rich aluminoborosilicate glasses"*
D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, T. Charpentier, I. Bardez
Adv. Mater. Res. 39-40 (**2008**) 19-24.

A11. *"Effect of compositional changes on the structure and crystallization tendency of a borosilicate glass containing MoO_3"*
M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII, Ceramic Transactions vol. 207, The American Ceramic Society, Wiley (**2009**), 59-68.

A12. "*Structural and crystallization study of a simplified aluminoborosilicate nuclear glass containing rare-earths: effect of ZrO_2 concentration*
D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, P. Loiseau, T. Charpentier, P. Vermaut, J-L. Dussossoy
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1265 (**2010**) 89-94.

A13. "*Effect of molybdenum and ruthenium on the crystallization tendency of a new nuclear glass containing high rare-earth concentration"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Klimin, D. Pytalev
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1265 (**2010**) 115-120.

A14. "S*tructure and alteration kinetics of rare-earth rich borosilicate glasses with (64 – 2x) SiO_2 / 18 B_2O_3 / 18 Na_2O / x RE_2O_3 composition (RE = Y or Eu+ La)"*
O. Majérus, N. Li, J-B. Beaudouin, G. Manolescu, D. Caurant, P. Barboux, T. Charpentier, D. de Ligny
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1265 (**2010**) 251-256.

A15. "*Spectroscopic investigation and crystallization study of rare earth metaborate glasses"*
H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, Th. Charpentier, L. Cormier, D. Pytalev
Procedia Materials Science 7 (**2014**) 131-137.

A16. *"Rare-earth-doped optical-fiber core deposition using full vapor-phase SPCVD process"*
A. Barnini, B. Cadier, G. Aka, D. Caurant, T. Gotter, C. Guyon, E. Pinsard, P. Guitton, A. Laurent, R. Montron
Proceedings SPIE vol. 10100, Optical Components and Materials XIV, 101000D-1-10 (**2017**); doi:10.1117/12.2252448

A17. *"Towards large-mode-area fibers fabricated by the full vapor-phase SPCVD process"*
A. Barnini, T.Robin, D. Caurant, T. Gotter, G.Aka, C. Guyon, P. Guitton, R. Montron, A. Laurent, C. Ranger
Proceedings SPIE Volume 10528, Optical Components and Materials XV; 1052814 (**2018**); doi: 10.1117/12.2290219

Publications dans des revues et actes de congrès sans comité de lecture

1. *"The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures"*
   J. L. Barton, D. Banner, D. Caurant, F. Pincemin
   Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 31-C (6) (**1992**) 215-220.

2. *"Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ($CaHfTi_2O_7$) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité"*
   I. Bardez, P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
   Actes du congrès Matériaux **2002** (Tours) sur CD-ROM (ISBN 2-914279-08-06). (4 pages). (http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00177934/fr/)

3. *"The stability under irradiation of hollandite ceramics, specific radioactive cesium-host wasteforms"*
   V. Aubin, F. Studer, D. Caurant, D. Gourier, N. Nguyen, A. Ducouret, N. Baffier, T. Advocat,
   Actes du congrès Atalante **2004** (Nîmes) sur CD-ROM : Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles. réf. O32-06 (8 pages).(http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00177952/fr/)

4. *"Structural characterizations of rare earth-rich glasses for nuclear waste immobilization"*
   I. Bardez, D. Caurant, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet
   Actes du congrès Atalante **2004** (Nîmes) sur CD-ROM : Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles. réf. P3-01 (4 pages). (http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00177963/fr/)

5. *"Characterisation of Nd-doped calcium aluminosilicate parent glasses deigned for the preparation of zirconolite-based glass-ceramic waste forms"*
   P. Loiseau, D. Caurant, K. Dardenne, S. Mangold, M. Denecke, J. Rothe, N. Baffier, C. Fillet
   Actes du congrès Atalante **2004** (Nîmes) sur CD-ROM : Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles. réf. P3-14 (4 pages). (http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00177955/fr/)

6. *"Control of nucleation and crystal growth of a silicate apatitic phase in a glassy matrix"*
   D. de Ligny, D. Caurant, I. Bardez, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, D. R. Neuville
   Actes du congrès Atalante **2004** (Nîmes) sur CD-ROM : Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles. réf. P3-09 (4 pages). (http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00177957/fr/)

7. *"Modifications structurales et défauts ponctuels paramagnétiques par irradiation électronique externe de la hollandite $Ba_{1.11}Al_{2.32}Ti_{5.66}O_{16}$"*
   D. Caurant, V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, T. Charpentier, S. Esnouf, T. Advocat
   Actes du congrès Matériaux **2006** (Dijon) sur CD-ROM (ISBN 978-2-9528-1400-3). Contribution 0110 (13 pages). (http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00172920/fr/)

8. *"Phase separation and crystallization in soda-lime borosilicate glass enriched in MoO_3"*
M. *Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, T. Advocat*
Actes du congrès Atalante 2008 (May 13-23, **2008**, Montpellier, France) sur CD-ROM : International Conference Atalante 2008. Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future. réf. S4-09 (7 pages).

9. *"Effect of the nature of alkali and alkaline-earth oxides on the structure and the crystallization of an aluminoborosilicate glass developed to immobilize highly concentrated nuclear waste solutions"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J. L. Dussossoy
Actes du congrès Atalante 2008 (May 13-23, **2008**, Montpellier, France) sur CD-ROM : International Conference Atalante 2008. Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future. réf P4-07 (4 pages)

10. "*Control of Mo-phase separation and Mo-crystallization phenomena in simplified high level waste nuclear glasses"*

M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, F. Angeli
Actes du congrès ENEN (The 3rd PhD Event 2009 International Youth Conference on Energetics 2009, 5 June **2009**, Budapest, Hungary). IYCE2009 Conference Proceedings.

11. "*Study of molybdenum incorporation in nuclear waste glasses: effect of compositional variations in borosilicate glasses rich in MoO_3"*
M. Magnin, S. Schuller, F. Angeli, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny
Proceedings of Global 2009 (September 6-11, **2009**, Paris, France) paper 9288 (5 pages)

12. "*Impact des conditions de traitements thermiques sur la cristallisation dans un verre nucléaire simplifié*"
N. Chouard, N. Guezi-Hasni, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu
Actes du congrès Matériaux 2010 (18-22 octobre **2010**, Nantes, France) sur CD-ROM (ISBN n° 978-2-9528-1403-4). Contribution 0680 (9 pages) (http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00634189/fr/)

13. *"Effet des terres rares sur la structure des verres sodo-calciques borosilicatés"*
E. Molières, F. Angeli, P. Jollivet, A. Soleilhavoup, T. Charpentier, D. de Ligny, G. Panczer, O. Majérus, D. Caurant, P. Barboux
Actes du congrès Matériaux 2010 (18-22 octobre **2010**, Nantes, France) sur CD-ROM (ISBN n° 978-2-9528-1403-4). Contribution 0206 (7 pages)

Ouvrages et chapitres d'ouvrages

"Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes"
D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, Nova Science Publishers, ISBN 978-1-60456-174-6, Hauppauge, New York (USA) (**2009**) 359 pages.

"Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications"
Ouvrage collectif
Co-editeurs: L. Cormier, D. Neuville, D. Caurant, L. Montagne

EDP Sciences, ISBN 978-2-7598-0772-7, Les Ulis (France) (**2013**) 597 pages.

"From glass to crystal. Nucleation, growth and phase separation: from research to applications"
Ouvrage collectif
Co-editeurs: D. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne
EDP Sciences, ISBN 978-2-7598-1783-2, Les Ulis (France) (**2017**) 662 pages.
Edition revue et augmentée en langue anglaise de l'édition en français de 2013.

"*Ceramics, Glass-Ceramics and Glasses for Immobilization of High-Level Nuclear Wastes"*
D. Caurant, P. Loiseau, V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, O. Majérus, I. Bardez
in Nuclear Materials Research Developments, Ed. J. E. Keister, Nova Science Publishers, Hauppauge, New York (USA) (**2007**) 1-138.

"Vitrocéramiques pour le confinement de déchets"
D. Caurant
in *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, Eds. L. Cormier, D. Neuville, D. Caurant, L. Montagne, EDP Sciences, EDP Sciences, ISBN 978-2-7598-0772-7, Les Ulis (France) (**2013**) 459-486 (27 pages).

"Glass-ceramics for waste immobilization"
D. Caurant
in *From glass to crystal. Nucleation, growth and phase separation: from research to applications*, Eds. D. Neuville, L. Cormier, D. Caurant and L. Montagne, EDP Sciences, ISBN 978-2-7598-1783-2, Les Ulis (France) (**2017**) 491-526 (35 pages).
Version revue et augmentée en langue anglaise du chapitre en français de 2013

Brevets

"Fibres de verre résistant en milieu acide"
D. Malgrange, D. Caurant
Vetrotex (Saint-Gobain) France
Brevet n° FR 2 692 248-A1 (16 juin **1992**)

"Fibres de verre destinées au renforcement de matières organiques et composites obtenus"
J. P. Gasca, M. Arpin, D. Malgrange, D. Caurant
Vetrotex (Saint-Gobain) France
Brevet n° FR 9402973 (15 février **1994**)
"Glass fibers for reinforcing organic materials and composites obtained thereby"
United States patent number: 5,910,461 (June 8, **1999**)

Communications

Communications orales dans des congrès internationaux

Co1. *"The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures"*
J. L. Barton, D. Banner, D. Caurant, F. Pincemin
XVIth International Congress on Glass (Madrid 1992), October 4-9 **1992**, Madrid (Espagne)

Co2. *"The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II"*
J. L. Barton, D. Caurant
Second Conference of the European Society of Glass Science and Technology
June 21-24 **1993**, Venise (Italie)

Co3. *"Development of zirconolite-based glass-ceramics for the conditioning of actinides"*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet
MRS 2000, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV, August 27-31 **2000**, Sydney (Australie)

Co4. *"Crystallisation of zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) in SiO_2-Al_2O_3-CaO glasses containing simulated actinides nuclear wastes"*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N.Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet
XIXth International Congress on Glass, July 1-6 **2001**, Edimbourg (Ecosse)

Co5. *"Lanthanide and actinide partitioning in zirconolite-based glass-ceramics"*
P. Loiseau, D. Caurant, N.Baffier, C. Fillet
XIXth International Congress on Glass, July 1-6 **2001**, Edimbourg (Ecosse)

Co6. *"Structural characterization of Nd-substituted zirconolite polycristalline materials"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
MRS 2002, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI, December 2-5 **2002**, Boston (Etats-Unis)

Co7. *"Zirconolite-based glass-ceramics for actinides immobilization: effect of glass composition and of actinide imulant nature"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
MRS 2002, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI, December 2-5 **2002**, Boston (Etats-Unis)

Co8. *"Radiation effects on hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization"*
V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, N. Baffier, S. Esnouf, T. Advocat
MRS 2003, Radiation Effects and Ion-Beam Processing of Materials, December 1–5 **2003**, Boston (Etats-Unis)

Co9. *"Structural characterization of rare earth-rich glasses for nuclear waste immobilization"*
I. Bardez, D. Caurant, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, F. Ribot, C. Gervais, D. R. Neuville, N. Baffier, C. Fillet

9th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, July11-15 **2004**, Corning, New York (Etats-Unis)

Co10. *"The stability under irradiation of hollandite ceramics, specific radioactive cesium-host wasteforms"*
V. Aubin, F. Studer, D. Caurant, D. Gourier, N. Nguyen, A. Ducouret, N. Baffier, T. Advocat
International Conference Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles, June 21-25, **2004** Nîmes (France)

Co11. *"Crystallization of a silicate apatitic phase in a glassy matrix, an in situ Raman study"*
D. de Ligny, D. R. Neuville, D. Caurant
European Geosciences Union, General Assembly 2005, April 24-29 **2005**,Vienna (Autriche)

Co12. *"Effect of molybdenum on the structure and crystallization of a SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO glass"*
O. Majérus, E. Fadel, D. Caurant, C. Gervais, O. Pinet
Crystallization 2006, 8th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, September 24-28 **2006**, Jackson Hole, Wyoming (USA)

Co13. *"Crystallization study of a rare-earth rich aluminoborosilicate glass designed for nuclear waste confinement"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy
Crystallization 2006 8th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, September 24-28 **2006**, Jackson Hole, Wyoming (USA)

Co14. *"Neodymium environnement in a rare-earth aluminoborosilicate glass"*
A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J. L. Dussossoy, N. Baffier, K. Klementiev,
XIth International Conference on the Physics of Non Crystalline Solids, 29 October-2 November **2006**, Rhodes (Grèce)

Co15. *"Contribution of neodymium luminescence to the crystal growth study of a silicate apatite in a glassy matrix"*
D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant, D. R. Neuville
The 6th Israeli-French Workshop, 11-12 December **2006**, Jerusalem (Israël)

Co16. *" Structural characterization of SiO_2-Na_2O-CaO-B_2O_3-MoO_3 glasses"*
D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, T. Charpentier, D. R. Neuville
XXIst International Congress on Glass (ICG 2007), July 1-6 **2007**, Strasbourg (France)

Co17. *"Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallization behavior of an aluminoborosilicate glass"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy
XXIst International Congress on Glass (ICG 2007), July 1-6 **2007**, Strasbourg (France)

Co18. *"Phase separation and crystallization in soda-lime borosilicate glass enriched in MoO_3"*
M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, T. Advocat
International Conference Atalante 2008. Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future. May 19-23, **2008**, Montpellier (France).

Co19. *"Structural role and distribution of alkali and alkaline earth cations in rare earth-rich aluminoborosilicate glasses"*
D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, T. Charpentier, I. Bardez
Glass-The Challenge for the 21st Century. 9th ESG Conference, June 22-26, **2008**, Trenčin (Slovak Republic).

Co20. *"Effect of compositional changes on the structure and the crystallization tendency of a borosilicate glass containing MoO_3"*
M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, C. Mercier
Materials Science and Technology 2008 Conference (MS&T08), October 5-9, **2008**, Pittsburg (USA).

Co21. *"Control of Mo-phase separation and Mo-crystallization phenomena in simplified high level waste nuclear glasses"*
M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, F. Angeli
The 3rd PhD Event 2009 International Youth Conference on Energetics 2009, June 5, **2009**, Budapest (Hungary).

Co22. *"Structural investigations on soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare-earths"*
D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, I. Bardez, T. Charpentier, J-L. Dussossoy
PNCS XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, September 6-10, **2009**, Iguaçu Falls (Brazil).

Co23. *"Crystallization of glasses and glass-ceramics of interest for nuclear waste immobilization"*
D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, I. Bardez, A. Quintas, T. Charpentier, J-L. Dussossoy
Crystallization 2009, 9th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, September 10-13, **2009**, Iguaçu Falls (Brazil).

Co24. *"Study of molybdenum incorporation in nuclear waste glasses: effect of compositional variations in borosilicate glasses rich in MoO_3"*
M. Magnin, S. Schuller, F. Angeli, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny
Global 2009 : International conference, September 9-11, **2009**, Paris (France).

Co25. *"Structural and crystallization study of a simplified aluminoborosilicate glass containing rare-earths: Effect of ZrO_2 concentration"*
D. Caurant, A. Quintas, O. Majérus, T. Charpentier, P. Loiseau, P. Vermaut, J.L. Dussossoy
MRS 2010, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIV, April 6-9 **2010**, San-Francisco (Etats-Unis).

Co26. *"Effect of B_2O_3 addition on the structure and properties of soda-lime borosilicate glasses containing lanthanides"*
D.Caurant, A. Quintas, O. Majérus, T. Charpentier, J. L. Dussossoy
NCM11, 11th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Solids, June 28th – July 2nd, **2010**, Paris (France).

Co27. *"Introducting First-Principles Calculations to complete NMR studies on borosilicate glasses"*

A. Soleilhavoup, T. Charpentier, F. Angeli, J.-M. Delaye, D. Caurant
NCM11, 11th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Solids, June 28th – July 2nd, **2010**, Paris (France).

Co28. *"Effect of neodymium and molybdenum addition on the the structure and crystallization of a SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3 glass"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos
XXII International Congress on Glass, September 20-25 **2010,** Bahia (Brésil) .

Co29. *"Multispectroscopic study of a rare earth-rich aluminoborosilicate glass with relationship to its crystallization properties"*
D.Caurant, O. Majérus, I. Bardez, P. Loiseau, T. Charpentier, P. Vermaut, J. L. Dussossoy
XXII International Congress on Glass, September 20-25 **2010,** Bahia (Brésil).

Co30. *"Influence of Mo and Ru on crystallization of glasses for nuclear waste immobilization"*
D. S. Pytalev, S. A. Klimin, D. Caurant
VI^{ème} conférence scientifique internationale "Cinétique et mécanisme de cristallisation. L'auto-organisation dans la formation de phases", 21-24 septembre **2010**, Ivanovo (Russie)

Co31. *"Development of photosensitive glasses for direct laser writing"*
K. Bourhis, T. Cardinal, M. Treguer, P. Vinatier, J-J. Videau, A. Royon, L. Canioni, D. Talaga, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D. Caurant, J. Choi, M. Richardson Conference Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (BGPP) June 21-24, **2010** Karlsruhe (Germany)

Co32. *"Impact of microstructure on the irradiation resistance of a rare earth rich borosilicate glass-ceramic"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, S. Peuget, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, C. Grygiel, I. Monnet
E-MRS ICAM IUMRS 2011 Spring Meeting, 9-13 mai **2011**, Nice (France)

Co33. *"Nd^{3+} environment and solubility in multicomponent silicate glasses"*
O. Majérus, D. Caurant, I. Giboire A. Quintas, M. Lenoir, P. Loiseau, J-L. Dussossoy, T. Charpentier
International Conference on the Chemistry of Glasses and Glass-Forming Melts, 4–8 September **2011**, Oxford (England)

Co34. "*Structural investigation of rare earth doped borosilicate glass and gel"*
E. Molières, F. Angeli, P. Jollivet, D. de Ligny, G. Panczer, A. Soleilhavoup, T. Charpentier, O. Majérus, D. Caurant, P. Barboux
International Conference on the Chemistry of Glasses and Glass-Forming Melts, 4–8 September **2011**, Oxford (England)

Co35. "*Crystallisation study of an aluminoborosilicate glass containing both rare earths and molybdenum"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy
International Conference on the Chemistry of Glasses and Glass-Forming Melts, 4–8 September **2011**, Oxford (England)

Co36. "*Alteration kinetics of Eu_2O_3-bearing sodium borosilicate glasses in aqueous solutions containing $MgCl_2$ or $CaCl_2$ salts*"
O. Majérus, G. Manolescu, T. Gérardin, D. Caurant, P. Barboux
International Conference on the Chemistry of Glasses and Glass-Forming Melts, 4–8 September **2011**, Oxford (England)

Co37. "*Design of silver activated phosphate and borophosphate based glasses for multi-scale structured optical materials*"
T. Cardinal, E. Fargin, K. Bourhis, Y. Petit, A. Royon, G. Papon, M. Dussauze
L.Canioni, V. Rodriguez, D. Grojo, O. Uteza, P. Delaporte, L. Binet, D. Caurant
Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (BGPP), 17-21 June **2012,** Colorado Springs, Colorado (USA)

Co38. *"Effect of ions on the dissolution of silicate glasses focus on Zn^{2+} and Cl^-"*
A.Tournié, T. Gérardin, G. Manolescu, O. Majérus, G. Lefèvre, D. Caurant, P. Barboux
Conference of the Society of Glass Technology, 5-7 September **2012**, Cambridge (England)

Co39. *"Evolution of color induced by nucleation and crystallization of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics"*
M. Chavoutier, R. Boulesteix, D. Caurant, O. Majérus, C. Jousseaume, E. Brunet, E. Lecomte
XIII PNCS Thirteen International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 16-20 September **2012**, Yichang Three Gorges (China)

Co40. *"Control of nucleation and crystal growth of a silicate apatitic phase in a glassy matrix"*
D. de Ligny, D. Caurant, D. R. Neuville
10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 23-26 September **2012**, Goslar (Germany)

Co41. *"Solubilization of high field strengh cations in silicate glasses: Effects of composition changes"*
D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, N. Chouard, I. Giboire, J-L. Dussossoy, M. Magnin, T. Charpentier
10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 23-26 September **2012**, Goslar (Germany)

Co42. *"Controlling Zr^{4+}, Hf^{4+} and Ti^{4+} cations solubility in calcium aluminosilicate glasses"*
D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, T. Charpentier
23rd International Congress on Glass, July 1-5 **2013**, Prague (Czech Republic)

Co43. *"Impact of B_2O_3 on the environment and solubilty of rare-earths in oxide glasses"*
H. Trégouet, D. Caurant, O. Majérus, L. Cormier, T. Charpentier, H. Vezin, D. Pytalev
23rd International Congress on Glass, July 1-5 **2013**, Prague (Czech Republic)

Co44. *"Zn^{2+} adsorption on soda-lime silicate and borosilicate glass and consequences on their dissolution kinetics in water"*
A.Tournié, O. Majérus, G. Lefèvre, G. Manolescu, D. Caurant, P. Barboux
23rd International Congress on Glass, July 1-5 **2013**, Prague (Czech Republic)

Co45. *"Structural characterization of peraluminous glassy network using NMR approach and Nd^{3+} optical absorption"*

E. Gasnier, I. Giboire, V. Montouillout, N. Pellerin, M. Allix, D. Caurant, N. Massoni, S. Poissonnet, D. Massiot
23rd International Congress on Glass, July 1-5 **2013**, Prague (Czech Republic)

Co46. *"Spectroscopic investigations on glasses, glass-ceramics and ceramics developed for nuclear waste immobilization"*
D. Caurant (**conférence invitée**)
XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, September 16-20 **2013**, Kazan (Russia) (conference inviteé)

Co47. *"A new insight on rare-earth (RE) metaborate glass composition REB_3O_6 through a multi-spectroscopic approach"*
H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, L. Cormier, T. Charpentier, H. Vezin, D. Pytalev
8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, June 30 - July 2 **2014**, Pardubice (Czech Republic)

Co48. *"Effect of Zn^{2+} and Cu^{2+}-bearing salts on the dissolution of silicate and borosilicate glasses"*
O. Majérus, V. de Seauve, A. Tournié, P. Lehuédé, I. Biron, D. Caurant
Conference of the Society of Glass Technology, September 10-12 **2014**, Durham (England)

Co49. *"Combining experimental and computational solid state NMR: a new tool for structure determination of borosilicate glasses"*
T. Charpentier, F. Vasconcelos, H. Trégouët, D. Caurant, M. Salanne, J.M. Delaye, S. Peuget, F. Angeli, S. Schuller
Research Conference. Integrated Magnetic Resonance Centre for Doctoral training. University of Warwick, April 15-16 **2015**, Coventry (England)

Co50. *"New insight on atmospheric alteration mechanisms of ancient alkali-lime glass in museum"*
F. Alloteau, I. Biron, O. Majérus, D. Caurant, P. Lehuédé, A. Dervanian, V. De Seauve
WB Symposium on Sustainable solutions for restoration & conservation of cultural heritage. E-MRS 2015 Spring Meeting, May 11-15 **2015,** Lille (France)

Co51. *"Effect of zinc salts on glass atmospheric alteration and on glass dissolution: basis for a potential new conservation treatment"*
F. Alloteau, I. Biron, O. Majérus, D. Caurant, P. Lehuédé, A. Dervanian, V. De Seauve
WB Symposium on Sustainable solutions for restoration & conservation of cultural heritage. E-MRS 2015 Spring Meeting, May 11-15 **2015,** Lille (France)

Co52. *"Structural investigations on glasses belonging to the SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 system"*
D. Caurant, H. Trégouët, O. Majérus, T. Lerouge, L. Cormier, T. Charpentier, H. Vezin
American Ceramic Society Glass and Optical Materials Division and DGG joint Meeting, May 17-21 **2015**, Miami (USA)

Co53. *"Crystallization study of rare earth-rich borate and borosilicate glasses"*
D. Caurant, H. Trégouët, O. Majérus, T. Lerouge, T. Charpentier, L. Cormier, D.S. Pytalev, H. Vezin
Crystallization 2015. 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, October 11-14 **2015**, Nagaoka (Japan)

Co54. *"The structure and crystallization properties of lanthanum metaborate glass (LaB_3O_6)"*
H. Trégouët, O. Majérus, D. Caurant, L. Cormier, T. Charpentier
The 24th International Congress on Glass, April 7-11 **2016**, Shanghai (China).

Co55. *"Study of the crystallization with a Fe_2O_3 rich-SiO_2-K_2O-CaO-Al_2O_3 composition to understand the heating process of glazes covering ceramics dated from the Neolithic"*
K. Zarkout, F. Mirambet, L. Binet, Y.Coquinot, D. Caurant, O. Majérus
The 24th International Congress on Glass, April 7-11 **2016**, Shanghai (China).

Co56. *"Zinc salts protection against glass atmospheric alteration: a potential conservation treatment for ancient glass objects"*
F. Alloteau, I. Biron, O. Majérus, P. Lehuédé, D. Caurant
The 24th International Congress on Glass, April 7-11 **2016**, Shanghai (China).

Co57. *"Influence of firing conditions on the microstructure of iron-colored high lead glazes"*
G. Roisine, D. Caurant, N. Capobianco, G. Wallez, A. Bouquillon, O. Majérus, A. Gerbier, L. Cormier
E-MRS spring meeting, May 2-6 **2016**, Lille (France).

Co58. "*Development of a plasma chemical vapor deposition process for the fabrication of ytterbium-doped optical fibers"*
A. Barnini, T. Robin, D. Caurant, B. Cadier, C. Guyon, G. Aka
11th International Symposium on SiO_2, Advanced Dielectric and Related Devices, June 13-15 **2016**, Nice (France)

Co59. *"Zinc salts protection treatment for ancient glass objects showing atmospheric degradation in museums"*
F. Alloteau, I. Biron, O. Majérus, P. Lehuédé, D.Caurant
SGT Centenary Conference & ESG2016, September 4-8 **2016**, Sheffield (UK)

Co60. *"Rare-earth-doped optical-fiber core deposition using full vapor-phase SPCVD process"*
A. Barnini, T. Robin, B. Cadier, T. Gotter, G. P. Aka, D. Caurant, C. Guyon, E. Pinsard, P.Guitton, A. Laurent, R. Montron
Photonics West 2017, 28 January - 2 February **2017**, San Francisco (USA)

Co61. *"Effect of rare earths on the thermal stability and structure of silicate glasses"*
D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, P. Loiseau
12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017), 21-27 May **2017**, Waikoloa Hawaï (USA).

Co62. "*Potentiality of zinc salts treatment for ancient glass objects showing atmospheric alteration in museums"*
F. Alloteau, O. Majérus, I. Biron, P. Lehuédé, D. Caurant
12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017), 21-27 May **2017**, Waikoloa Hawaï (USA).

Co63. "*An insight into the mechanisms of glass atmospheric alteration and their temperature dependence"*
F. Alloteau, O. Majérus, P. Lehuédé, I. Biron, D. Caurant, T. Charpentier, A.Seyeux

Aspects of glass. Society of glass technology annual conference. The Science & Technology of Glass. 4-6 September **2017**, Cambridge (UK).

Co64. *"Crystallisation of iron coloured high lead glazes: Looking for Bernard Palissy's secret (1510-1590)"*
G. Roisine, D. Caurant, G. Wallez, A. Bouquillon, O. Majérus, L. Cormier
Aspects of glass. Society of glass technology annual conference. A Fragile Heritage Aspects of Historic Glass. 4-6 September **2017**, Cambridge (UK).

Co65. *"Alteration mechanisms of ancient glass objects exposed in atmosphere"*
F. Alloteau, V. Valbi, O. Majérus, I. Biron, P. Lehuédé, D. Caurant, T. Charpentier, A. Seyeux
International Symposium on Glass Degradation in Atmospheric Conditions. 15-17 November **2017**, Paris (France)

Co66. *"Study of a surface treatment based on zinc salts to protect glasses from atmosphere alteration. Mechanisms and application to ancient glass objects in museums""*
F. Alloteau, V. Valbi, O. Majérus, I. Biron, P. Lehuédé, D. Caurant, A. Seyeux
International Symposium on Glass Degradation in Atmospheric Conditions. 15-17 November **2017**, Paris (France)

Co67. *"Towards large-mode-area fibers fabricated by the full vapor-phase SPCVD process"*
A. Barnini, T.Robin, D. Caurant, T. Gotter, G.Aka, C. Guyon, P. Guitton, R. Montron, A. Laurent, C. Ranger
Photonics West 2018, 27 January - 1 February **2018**, San Francisco (USA)

Communications par affiche dans des congrès internationaux

Ca1. *"Elaboration and devitrification study of doped glasses in the Al_2O_3-La_2O_3 system for optical applications"*
D. Caurant, A. M. Lejus, J. Théry, D. Vivien
IVth European Conference on Solid State Chemistry, September 7-9 **1992**, Dresden (Allemagne)

Ca2. *"Point defects produced by grinding of CaS based phosphors: an electron paramagnetic resonance study"*
D. Caurant, N. Demoncy, D. Gourier, M. Pham-Thi
Seventh europhysical conference on defects in insulating material. Eurodim 94, July 5-8 **1994**, Lyon (France)

Ca3. *"Synthesis of $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) cathode materials by a soft chemistry route"*
B. Garcia, D. Caurant, N. Baffier, J.P.Pereira-Ramos
Vth European Conference on Solid State Chemistry, September 4-7 **1995**, Montpellier (France)

Ca4. *"Influence of the nature of the ligands on the electronic ground state of organouranium (V) compounds, studied by EPR spectroscopy"*
D. Gourier, D. Caurant, J. C. Berthier, C. Boisson, M. Ephritikhine
International Conference on f elements ICFE3, September 14-18 **1997**, Paris (France)

Ca5. *"Structure and electronic properties of [(η^6-C_6H_6)(η^5-C_6H_7)Cr] investigated by DFT calculations. Comparison with spectroscopic experiments"*
P. Hébant, D. Caurant, D. Gourier, E. Samuel, C. Elschenbroich
9th Symposio Brasiliero de Quimica Teorica, 16-19 novembre **1997**, Caxambu (Brésil)

Ca6. *"Neodymium incorporation in zirconolite-based glass-ceramics"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
MRS 2000, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV, August 27-31 **2000**, Sydney (Australie)

Ca7. *"Neodymium partitioning in zirconolite-based glass-ceramics designed for minor actinides immobilization"*
P. Loiseau, D. Caurant, N.Baffier, C. Fillet
Conférence internationale Atalante 2000. Les recherches scientifiques sur l'aval du cycle pour le 21ème siècle, 24-26 octobre **2000**, Avignon (France) (http:/hal.archives-ouvertes.fr/hal-00177950/fr/)

Ca8. *"Characterization of the microstructure of zirconolite-based glass-ceramics"*
P. Loiseau, I. Touet, D. Caurant, Y. Dextre, C. Fillet
Conférence internationale Atalante 2000. Les recherches scientifiques sur l'aval du cycle pour le 21ème siècle, 24-26 octobre **2000**, Avignon (France) (http:/hal.archives-ouvertes.fr/hal-00177946/fr/)

Ca9. *"Single overlap model (SOM) and crystal field calculation as a tool to elucidate ambiguous structural and optical properties: application to Cr^{3+}:$K_{0.38}Mg_{0.38}In_{0.62}F_3$ and Nd^{3+}:$CaZrTi_2O_7$"*
J. Derouet, P. Loiseau, D. Caurant, B. Viana, A. Caramanian, P. Gredin, A. de Kozak
II encuentro franco-espanol de quimica y fisica del estado solido, 20-23 mars **2002**, Sant Feliu de Guixols (Espagne)

Ca10. *"Competition between internal and surface crystallization in glass-ceramics developed for actinides immobilization"*
P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier, C. Fillet
MRS 2003, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, June 15-18 **2003**, Kalmar (Suède)

Ca11. *"Fabrication, characterization and study of the radiation effects on (Cs,Ba)-hollandite"*
V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, N. Baffier, T. Advocat, F. Bart, G. Leturcq, J-M. Costantini, S. Esnouf
MRS 2003, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, June 15-18 **2003**, Kalmar (Suède)

Ca12. *"Structural properties of rich-rare earth glasses for nuclear waste immobilization"*
I. Bardez, D. Caurant, F. Ribot, P. Loiseau, J-L. Dussossoy, F. Villain, N. Baffier, C. Fillet
MRS 2003, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, June 15-18 **2003**, Kalmar (Suède)

Ca13. *"Structural characterizations of rare earth-rich glasses for nuclear waste immobilization"*

I. Bardez, D. Caurant, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, C. Gervais, F. Ribot, D. R. Neuville, N. Baffier, C. Fiffet
International Conference Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles, June 21-25, **2004** Nîmes (France)

Ca14. *"Characterisation of Nd-doped calcium aluminosilicate parent glasses deigned for the preparation of zirconolite-based glass-ceramic waste forms"*
P. Loiseau, D. Caurant, K. Dardenne, S. Mangold, M. Denecke, J. Rothe, N. Baffier, C. Fillet
International Conference Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles, June 21-25, **2004** Nîmes (France)

Ca15. *"Control of nucleation and crystal growth of a silicate apatitic phase in a glassy matrix"*
D. de Ligny, D. Caurant, I. Bardez, J. L. Dussossoy, P. Loiseau, D. R. Neuville
International Conference Atalante 2004. Advances for future nuclear fuel cycles, June 21-25, **2004** Nîmes (France)

Ca16. *" Influence of the nature of alkali and alkaline-earth ions on the structure of rare-earth rich silicate and borosilicate glasses"*
O. Majérus, A. Quintas, D. Caurant, M. Lenoir, C. Gervais, D. R. Neuville
XXIst International Congress on Glass (ICG 2007), July 1-6 **2007**, Strasbourg (France)

Ca17. *" Structural characterization of Nd-doped calcium aluminosilicate glasses designed for the preparation of zirconolite ($CaZrTi_2O_7$)-based glass-ceramic"*
P. Loiseau, D. Caurant, K. Dardenne, S. Mangold, M. Deneke, J. Rothe
XXIst International Congress on Glass (ICG 2007), July 1-6 **2007**, Strasbourg (France)

Ca18. *" Structural study of a rare-earth-rich aluminoborosilicate glass containing various alkaline and alkaline earth modifier cations "*
A. Quintas, M. Lenoir, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, D. R. Neuville
XXIst International Congress on Glass (ICG 2007), July 1-6 **2007**, Strasbourg (France)

Ca19. *"Effect of the nature of alkali and alkaline-earth oxides on the structure and the crystallization of an aluminoborosilicate glass developed to immobilize highly concentrated nuclear waste solutions"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J. L. Dussossoy
International Conference Atalante 2008. Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future. May 19-23, **2008**, Montpellier (France).

Ca20. *"Effect of rare earths on structure and corrosion kinetics of borosilicate glasses for nuclear waste"*
O. Majérus, N. Li, D. Caurant, P. Barboux, F. Devreux
PNCS XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, September 6-10, **2009**, Iguaçu Falls (Brazil).

Ca21. *"Effect of ZrO_2 on the structure and the crystallization of a new nuclear glass"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, T. Charpentier, J-L. Dussossoy
Crystallization 2009, 9th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, September 10-13, **2009**, Iguaçu Falls (Brazil).

Ca22. *"Controlling phase separation and molybdate crystallization in MoO_3 rich borosilicate glasses"*
M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus
Crystallization 2009, 9th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, September 10-13, **2009**, Iguaçu Falls (Brazil).

Ca23. *"Spectroscopic investigations of Er-Yb codoped materials for 1.6 microns laser applications"*
S. A. Klimin, P. Loiseau, D. Caurant, G. Aka, A. Ikesue, K. N. Boldyrev, M. N. Popova
ICOM 2009, The International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, August 27-30, **2009**, Herceg Novi (Montenegro).

Ca24. *"Optical characterization of Nd-substituted zirconolite of composition $Ca_{1-x}Nd_xZrTi_{2-x}Al_xO_7$ $(0 \leq x \leq 0.6)$"*
K. N. Boldyrev, D. Caurant, P. Loiseau, S. A Klimin
11th annual conference YUCOMAT 2009, August 31 – September 4, **2009**, Herceg Novi (Montenegro).

Ca25. *"Effect of solution chemistry on the alteration of kinetics of a simplified nuclear glass in aqueous media"*
G. Manolescu, O. Majérus, D. Caurant, P. Barboux, T. Charpentier, F. Devreux
MRS 2010, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIV, April 6-9 **2010**, San-Francisco (Etats-Unis).

Ca26. *"Effect of molybdenum and ruthenium on the crystallization tendency of a new nuclear glass containing high rare earth concentration"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J.L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Klimin, D. Pytalev
MRS 2010, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIV, April 6-9 **2010**, San-Francisco (Etats-Unis).

Ca27. *"Sub-wavelength luminescent structures induced by ultra-short IR laser in a silver-containing glass"*
K. Bourhis, A. Royon, L. Canioni, M. Treguer, J. J. Videau, D. Talaga, D. Caurant, L. Binet, J. Choi, M. Richardson, T. Cardinal
NCM11, 11th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Solids, June 28th – July 2nd, **2010**, Paris (France).

Ca28. *"Structural investigation on a SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-MoO_3-Nd_2O_3 glass"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos
NCM11, 11th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Solids, June 28th – July 2nd, **2010**, Paris (France).

Ca29. *"Effect of $2SiO_2/RE_2O_3$ substitution on the structure, ionic conductivity and water solubility of a sodium borosilicate glass"*
O. Majérus, D. Caurant, N. Li, P. Barboux, T. Charpentier, A. Soleilhavoup, D. de Ligny ; F. Devreux
XXII International Congress on Glass, September 20-25 **2010,** Bahia (Brésil).

Ca30. *"Tailoring of the luminescence properties of a silver and zinc phosphate glass at the nanoscale"*
K. Bourhis, T. Cardinal, M. Treguer, J-J. Videau, A. Royon, L. Canioni, D. Talaga, M. Dussauze, V. Rodriguez, L. Binet, D. Caurant, J. Choi, M. Richardson
Conference Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (BGPP) June 21-24, **2010,** Karlsruhe (Germany)

Ca31 "*Relation between structure and photochemistry of silver-containing phosphate glasses*"
K. Bourhis, Y. Petit, M. Treguer, C. Labrugere, J. Videau, A. Royon, G.Papon, L. Canioni, L. Binet, D. Caurant, B. Revel, L. Montagne, T. Cardinal
Glass & Optical Materials Division Annual Meeting, May 15-19 **2011,** Savannah, GA (USA)

Ca32. **"***Synthesis and characterization of Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-P_2O_5-SiO_2 lithium-ion conducting glass-ceramics"*
L. Lander, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, P. Barboux
7ème Rencontre Franco-Espagnole sur le Chimie et la Physique de l'Etat Solide, June 13-15, **2012,** Paris (France)

Ca33. "*Impact of composition and heat treatment conditions on the color of LiO_2-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics"*
M. Chavoutier, R. Boulesteix, D. Caurant, O. Majérus, C. Jousseaume, E. Brunet and E. Lecomte
7ème Rencontre Franco-Espagnole sur le Chimie et la Physique de l'Etat Solide, June 13-15, **2012,** Paris (France)

Ca34. "*Effect of Zn^{2+} cations in solution on the dissolution of silicate glasses"*
A. Tournié, O. Majérus, G. Lefèvre, D. Caurant, P. Barboux
7ème Rencontre Franco-Espagnole sur le Chimie et la Physique de l'Etat Solide, June 13-15, **2012,** Paris (France)

Ca35. *"Optical absorption of iron and titanium in lithium aluminosilicate glasses"*
M. Chavoutier, R. Boulesteix, D. Caurant, O. Majérus, C. Jousseaume, E. Brunet, E. Lecomte
XIII PNCS Thirteen International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 16-20 September **2012**, Yichang Three Gorges (China)

Ca36. *"Effect of TiO_2 concentration and heat treatment conditions on crystallization and color of (ZrO_2, TiO_2)-doped Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics"*
M. Chavoutier, R. Boulesteix, D. Caurant, O. Majérus, C. Jousseaume, E. Brunet, E. Lecomte
10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 23-26 September **2012** Goslar (Germany)

Ca37. "*Overview of structural and crystallization studies on a rare-earth rich aluminoborosilicate glass for high nuclear waste loadings"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, J.-L. Dussossoy, T. Charpentier, D. Neuville
12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM12)
7-12 July **2013** Riva del Garda, Trento (Italy)

Ca38. *"Optical spectroscopic study of the crystallization of B_2O_3:La_2O_3 glasses doped with Nd^{3+} or Eu^{3+}"*
D. Pytalev, D. Caurant
XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, 16-20 September **2013**, Kazan (Russie)

Ca39. *"Spectroscopic investigations and crystallization study of rare earths borate glasses"*
H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, L. Cormier, D. Pytalev
2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior Wasteform. 23-27 September **2013**, Pont du Gard (France)

Ca40. *"Effect of boron complexation by Tris buffer on the initial dissolution rate of borosilicate glasses"*
O. Majérus, A. Tournié, G. Lefèvre, M-N. Rager, P. Barboux, D. Caurant
2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior Wasteform. 23-27 September **2013**, Pont du Gard (France)

Ca41. *"Comparative study of the rare earth distribution of sites in sodium borate glasses and in REB_3O_6 metaborate glass (RE = La, Nd, Eu)"*
O. Majérus, H. Tregouët, D. Caurant, D. Pytalev
8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, June 30 - July 2 **2014**, Pardubice (Czech Republic)

Ca42. *"Effect of B_2O_3 addition on the network structure and crystallization of a rare earth-rich soda-lime aluminosilicate glass"*
D. Caurant, O. Majérus, A. Quintas, T. Charpentier, D. Neuville, H. Trégouët
8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, June 30 - July 2 **2014**, Pardubice (Czech Republic)

Ca43. *"Crystallization versus temperature in an iron-rich lead aluminosilicate composition: a contribution to the understanding of French Renaissance glazes preparation"*
N. Capobianco, G. Wallez, A. Bouquillon, D. Caurant, C. Doublet, P. Lehuédé
American Ceramic Society Glass and Optical Materials Division and DGG joint Meeting, May 17-21 **2015**, Miami (USA)

Ca44. *"Relationship between crystallizations included in an iron-rich vitreous phase and the firing technology used to produce Susa glazed ceramics of the end of the Neolithic period"*
K. Zarkout, F. Mirambet, L. Binet, Y. Coquinot, D. Caurant, O. Majérus,
Crystallization 2015. 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, October 11-14 **2015**, Nagaoka (Japan)

Ca45. *"Elaboration and structural study of Yb-doped optical fibers preforms'core prepared by a plasma process"*
A. Barnini, T. Robin, D. Caurant, B. Cadier, T. Gotter, C. Guyon, G. Aka, T. Charpentier
12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017), 21-27 May **2017**, Waikoloa Hawaï (USA).

Ca46. "*Zinc salts action to reduce the kinetics of glass atmospheric alteration*"

F. Alloteau, V. Valbi, O. Majérus, I. Biron, P. Lehuédé, D. Caurant, A. Seyeux, T. Charpentier
Goldschmidt, August 13-18 **2017**, Paris (France).

Ca47. *"Effect of Zn^{2+} and Cu^{2+}-bearing salts on the dissolution of silicate and borosilicate glasses"*
O. Majérus, V. de Seauve, A. Tournié, P. Lehuédé, I. Biron, D. Caurant
International Symposium on Glass Degradation in Atmospheric Conditions. 15-17 November **2017**, Paris (France)

Communications orales dans des congrès ou colloques nationaux

Co1. *"Paramagnetic resonance study of photochromic glasses"*
D. Caurant, D. Gourier, M. Prassas
Journéees USCV. Progrès dans la caractérisation des verres 28-29 juin **1990**, Fontainebleau (France)

Co2. *"Migration du sodium induite par l'oxydation du Fe^{2+} dans le verre"*
J. Barton, D. Caurant
Journées Techniques de la Mesure, 23-25 juin **1992**, Aubervilliers (France)

Co3. *"Centres colorés paramagnétiques formés par broyage des luminophores CaS et CaS:Eu"*
D. Caurant, N. Demoncy, D. Gourier, M. Pham-Thi
15ème journée du Groupe Français des Luminophores 6 avril **1994**, Orsay (France)

Co4. *"Non stoechiométrie et désordre structural dans $LiNiO_2$ en relation avec les conditions de synthèse"*
V. Bianchi, D. Caurant, M. Bonerandi, G. Grégoire, P. Chaboche, N. Baffier
Groupe Français d'Etude des Composés d'Intercalation, 27-29 mars **1996**, Saint Valéry sur Somme (France)

Co5. *"Amélioration des propriétés électrochimiques de $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$"*
S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, V. Bianchi, J. Farcy, D. Caurant, C. Belhomme, N. Baffier, P. Wilmann
Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion, 22-25 mars **1999**, Ile de Noirmoutier (France)

Co6. *"Préparation et caractérisation de vitrocéramiques aluminosilicatées à base de zirconolite $CaZrTi_2O_7$"*
P.Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
GDR Nomade: Verres et vitrocristallins, 12-13 octobre **1999**, Méjannes-le-Clap (France)

Co7. *"Nouvelles matrices vitrocéramiques de confinement des radionucléides à vie longue"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Secondes journées de la Matière Condensée de Paris Centre (JMCP 2000), 20-21 mars **2000**, Paris (France)

Co8. *"Etude de céramiques et de vitrocéramiques à base de zirconolite-Hf ($CaHfTi_2O_7$) destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité"*
I. Bardez, P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Matériaux 2002 "De la conception à la mise en œuvre", 21-25 octobre **2002**, Tours (France)

Co9. *"Effets d'irradiations électroniques exetrnes sur une matrice hollandite destinée au confinement du césium"*
V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, D. Gourier, S. Esnouf, T. Charpentier, T. Advocat, J. M. Costantini
GDR Nomade : Conditionnements Spécifiques. 24-25 janvier **2006**, Marcoule (France)

Co10. "*Apport de la RMN à la compréhension d'une matrice vitreuse de confinement"*
A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant, J. L. Dussossoy
Journée RMN et problématiques industrielles, 25 octobre **2006**, Orléans (France)

Co11. *" Modifications structurales et défauts ponctuels paramagnétiques par irradiation électronique externe de la hollandite $Ba_{1.11}Al_{2.32}Ti_{5.66}O_{16}$ "*
D. Caurant, V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, T. Charpentier, S. Esnouf, T. Advocat
Matériaux 2006, 13-17 novembre **2006**, Dijon (France)

Co12. *"Etude des processus de séparation de phases et de cristallisation dans des fontes borosilicatées riches en molybdène par spectroscopie Raman in situ en température "*
M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant, O. Majérus, D. de Ligny, C. Mercier
Journées plénières du GDR Matinex, 27-28 mars **2008**, Avignon (France)

Co13. *"Effet de Nd_2O_3, MoO_3 et RuO_2 sur la tendance à la cristallisation d'un verre nucléaire à haut taux de charge"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy
Journées plénières du GDR Matinex, 13-14 janvier **2010**, Aix en Provence (France)

Co14. *"Influence des ions en solution sur l'altération de verres borosilicatés simplifiés"*
G. Manolescu, O. Majérus, P. Barboux, D. Caurant, C. Martin
Session plénière du Groupement de Laboratoires Verre / Fer / Argile 4-5 mai **2010**, Paris (France)

Co15. *"Impact des conditions de traitements thermiques sur la cristallisation dans un verre nucléaire simplifié"*
N. Chouard, N. Guezi-Hasni, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu
Matériaux 2010, 18-22 octobre **2010**, Nantes (France)

Co16. ***"Effet des terres rares sur la structure des verres sodo-calciques borosilicatés"***
E. Molières, F. Angeli, P. Jollivet, O. Mjérus, D. Caurant, G. Panczer, D. de Ligny, T. Charpentier, P. Barboux, A. Soleillhavoup
Matériaux 2010, 18-22 octobre **2010**, Nantes (France)

Co17. *"Effet de l'oxyde de néodyme sur la solubilité de MoO_3 dans un verre nucléaire à haut taux de charge"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy, A. Ledieu, S. Peuget, R. Badour, J. P. Pereira-Ramos

Journées bilan du GNR Matinex 2010, 20-21 janvier **2011**, ESTER Limoges Technopole

Co18. *"Effet des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} sur la dissolution de verres borosilicatés en pH neutre"*
O. Majérus, T. Gérardin, G. Manolescu, D. Caurant, P. Barboux
Journées plénières du GNR MATINEX 2011, 1-3 février **2012**, IPN Lyon

Co19. *"Dissolution de verres silicatés en pH neutre : Effet des terres rares contenues dans le verre, contribution de la spectroscopie de fluorescence"*
A. Tournié, O. Majérus, D. Caurant, P. Barboux
1ère journée plénière de la Chaire « Ingénierie nucléaire » ParisTech soutenue par AREVA, 12 avril **2012**, ENSTA ParisTech, Paris.

Co20. *"Dissolution de verres silicatés en pH neutre : Effet des cations Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} en solution"*
A. Tournié, O. Majérus, D. Caurant, P. Barboux
1ère journée plénière de la Chaire « Ingénierie nucléaire » ParisTech soutenue par AREVA, 12 avril **2012**, ENSTA ParisTech, Paris.

Co21 ."*Effet des cations $Mg^{2+,}$ Ca^{2+}, et Fe^{2+} en solution sur la cinétique de dissolution et la pellicule d'altération de verres silicatés en pH neutre"*
O. Majérus, T. Gérardin, G. Manolescu, D. Caurant, P. Barboux
Réunion plénière du GL-VFA (Groupements de Laboratoires « Verre / Fer / Argile »), 29-30 mai **2012**, Paris

Co22. *"Rôle structural des terres rares et solubilité au sein de verres silicatés complexes"*
D. Caurant
Atelier « Terres Rares » du GDR-Verre et de l'USTV, 10-11 septembre **2012**, Nice

Co23. *"Environnement et propriétés des terres rares dans les verres d'oxydes"*
D. Caurant
Inauguration du Domaine d'Intérêt Majeur OXYMORE de la Région Ile de France, 25 janvier **2013**, Paris

Co24. *"Vitrocéramiques pour le confinement de déchets"*
D. Caurant
Du verre au Cristal : Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux
Ecole thématique du CNRS (GDR Verres-USTV)
13-17 mai **2013** La vieille Perrotine, Ile d'Oléron

Co25. *"Etude spectroscopique de la structure du verre de composition metaborate de terre rare (TR) TRB_3O_6 »*
H. Trégouët, D. Caurant, T. Charpentier, L. Cormier, O. Majérus, D. Pytalev
Le Verre. Journées plénières USTV. 15-17 octobre **2014**, Baccarat (France).

Co26. *" Etude multispectroscopique de verres du système SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3"*
H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, L. Cormier
Matériaux 2014. 24-28 novembre **2014** Montpellier (France)

Co27. *" Impact de la présence d'oxyde de bore sur l'environnement et la solubilité des ions terres rares dans les verres nucléaires"*
D. Caurant, H. Trégouët, O. Majérus, T. Charpentier, L. Cormier

Journée plénière de la Chaire ParisTech « Ingénierie Nucléaire » Areva, 12 février **2015**, La Défense (France)

Co28. *"Etude de l'environnement du néodyme dans des verres d'oxydes riches en bore et en terres rares : apport spécifique de la RPE "*
H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, L. Cormier, H. Vezin, G. Tricot, D. Gourier
Réunion Scientifique de l'ARPE et des utilisateurs du réseau RENARD, 19 mars **2015**, Paris (France).

Co29. *" Du verre au liquide : Mesures des propriétés et études structurales à haute température"*
D. Caurant
Journées plénières USTV-GDR Verres, 18-20 novembre **2015**, Nice-Biot

Co30. *"Effet protecteur des sels de zinc contre l'altération des objets en verre du patrimoine exposés en atmosphère"*
F. Alloteau, I. Biron, O. Majérus, P. Lehuédé, D. Caurant
Journées plénières USTV-GDR Verres, 18-20 novembre **2015**, Nice-Biot

Communications par affiche dans des congrès ou colloques nationaux

Ca1. *"RPE des défauts ponctuels produits par broyage de poudres de sulfure de calcium"*
D. Caurant, D. Gourier, N. Demoncy, M. Pham-Thi
Ecole d'été Galerne RPE, ENDOR, RMN
9-14 octobre **1994**, Mont Sainte-Odile (France)

Ca2. *"Propriétés structurales et électrochimiques de $LiNiO_2$ en relation avec les conditions de synthèse"*
V. Bianchi, P. Chaboche, D. Caurant, N. Baffier
Société Française de Chimie, Journées de la Division de Chimie du Solide, 4-6 septembre **1996**, Paris (France)

Ca3. *"Bis-benzenechromium as radical quencher. EPR and ENDOR studies"*
E. Samuel, D. Caurant, D. Gourier, P. Hébant, C. Elschenbroich
Groupe d'application de la Résonance Paramagnétique Electronique. Journées sur les progrès récents et les applications de la RPE aux systèmes chimiques et biologiques.16-17 septembre **1996**, Paris (France)

Ca4. *"Etude par RPE et ENDOR du bis-benzène chrome comme piégeur de radical"*
E. Samuel, D. Caurant, D. Gourier, P. Hébant, C. Elschenbroich
Journées annuelles de la Division Chimie de Coordination de la Société Française de Chimie, 11-12 décembre **1996**, Paris (France)

Ca5. *"Préparation et caractérisation de vitrocéramiques aluminosilicatées à base de zirconolite $CaZrTi_2O_7$ destinées au confinement de déchets nucléaires de haute activité"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Journées de la SFMC et du GDR "Physique des verres d'oxydes". Le verre: un matériau du XXI^{ème} siècle. 29-30 novembre **1999**, Montpellier (France)

Ca6. *"Apport de la résonance paramagnétique électronique (RPE) à l'étude de vitrocéramiques à base de zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue"*
P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, C. Fillet
Journées plénières du GDR Nomade, 16-17 novembre **2000**, Saclay (France)

Ca7. *"Incorporation de lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) et d'actinides (Th) dans des vitrocéramiques à base de zirconolite ($CaZrTi_2O_7$)"*
P. Loiseau, D. Caurant, N.Baffier, L. Mazerolles, C. Fillet
Journées plénières du GDR Nomade, 19-20 mars **2002**, Paris (France)

Ca8. *"Synthèse, caractérisation et étude des effets d'irradiation sur des matrices de type hollandite destinées au confinement du césium radioactif"*
V. Aubin, D. Caurant, D. Gourier, N. Baffier, T. Advocat, J. M. Costantini, S. Esnouf, T. Charpentier, F. Studers, L. Mazerolles
Journées plénières du GdR Nomade, 30-31 mars **2004** Cadarache (France)

Ca9. *"Effect of modifier cation type on structural and crystallization properties of a rare earth-rich aluminoborosilicate glass"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy, T. Charpentier, D. R. Neuville
SFC Eurochem 2005, 28 août -1er septembre **2005**, Nancy (France)

Ca10. *"Rôle du bore sur la nature des molybdates cristallisant dans les verres SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO contenant du molybdène"*
O. Majérus, E. Fadel, D. Caurant, C. Gervais, O. Pinet
Matériaux 2006, 13-17 novembre **2006**, Dijon (France)

Ca11. *"Effet de la nature de l'alcalin sur la structure et la tendance à la cristallisation de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares destinées au confinement des déchets nucléaires"*
M. Lenoir, O. Majérus, A. Quintas, D. Caurant, D. Neuville, C. Gervais, J.L. Dussossoy
Matériaux 2006, 13-17 novembre **2006**, Dijon (France)

Ca12. *"Structure de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares destinés au confinement de déchets HAVL concentrés"*
A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J. L. Dussossoy
Journées plénières du GDR Nomade, 8-9 novembre **2006**, Avignon (France)

Ca13. *"Etude structurale de matrices céramiques titanates dédiées au confinement spécifique de radionucléides à vie longue"*
D. Caurant, P. Loiseau, V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, T. Advocat, M. Denecke, T. Charpentier
Congrès SFC07 : Chimie du Futur, Futur de la Chimie. 16-18 juillet **2007**, Paris (France)

Ca14. *"Etude structurale de verres aluminoborosilicatés riches en lanthanides"*
O. Majérus, A. Quintas, D. Caurant, P. Loiseau, I. Bardez, C. Gervais, J-L. Dussossoy, T. Charpentier
Congrès SFC07 : Chimie du Futur, Futur de la Chimie. 16-18 juillet **2007**, Paris (France)

Ca15. *"Effet de la teneur en terres rares sur la structure et l'altération de verres simplifiés destinés au confinement de déchets issus de combustible nucléaire à haut taux de combustion"*
O. Majérus, N. Li, D. Caurant, P. Barboux, F. Devreux, F. Angéli, T. Charpentier
Journées plénières du GDR Matinex, 29-30 janvier **2009**, Villeneuve d'Ascq (France)

Ca16. *"Etude structurale et comportement en lixiviation de verres borosilicatés riches en terres rares pour confinement de déchets nucléaires"*
O. Majérus, G. Manolescu, N. Li, S. Condemine, J-B. Baudouin, D. Caurant, P. Barboux, F. Devreux, T. Charpentier, F. Angéli
Galerne 2009 : Matériaux pour l'énergie. 26-30 octobre **2009**, Amiens (France).

Ca17. *"Effect of MoO_3 and RuO_2 on the crystallization of a SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-Nd_2O_3 glass"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, A. Ledieu
Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrières. Le verre : les enjeux de la recherche. 5-6 novembre **2009**, Orléans (France)

Ca18. *"Structure et altération de verres borosilicatés riches en terres rares dans le contexte du confinement des déchets nucléaires"*
O. Majérus, G. Manolescu, N. Li, S. Condemine, J-B. Baudouin, D. Caurant, P. Barboux, F. Devreux, T. Charpentier, F. Angéli, D. de Ligny
Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrières. Le verre : les enjeux de la recherche. 5-6 novembre **2009**, Orléans (France)

Ca19. *"Effet des terres rares sur la structure et l'altération de verres borosilicatés"*
O. Majérus, N. Li, D. Caurant, P. Barboux, F. Devreux, F. Angéli, T. Charpentier, D. de Ligny
Journées plénières du GDR Matinex, 13-14 janvier **2010**, Aix en Provence (France)

Ca20. *"Etude structurale de verres nucléaires aluminoborosilicatés riches en lanthanides par approche multispectroscopique"*
D. Caurant, O. Majérus, A. Quintas, I. Bardez, T. Charpentier, J. L. Dussossoy
Le Verre, de l'Union pour la Science et la Technologie Verrières (USTV). 25-26 novembre **2010,** Nancy (France)

Ca21. *"Etude des ions en solution sur la cinétique de dissolution d'un verre borosilicate dopé Eu modèle du verre de confinement"*
O. Majérus, G. Manolescu, D. Caurant, P. Barboux, C. Martin
Journées bilan du GNR Matinex 2010, 20-21 janvier **2011**, ESTER Limoges Technopole

Ca22. *"Solubilisation du molybdène dans les verres silicatés: Impact de l'ajout de terres rares"*
N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira Ramos
Journées USTV: Le Verre, 8-9 décembre **2011**, Rennes (France)

Ca23. *"Céramiques et vitrocéramiques apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$: Impact d'irradiations externes aux ions lourds"*

N. Chouard, D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, S. Peuget, J-L. Dussossoy, G. Grygiel, I. Monnet, D. de Ligny
Journées plénières du GNR MATINEX 2011, 1-3 février **2012**, IPN Lyon (France)

Ca24. *"Approche multi-spectroscopique de l'environnement des terres rares au sein de différents verres de borates"*
H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, L. Cormier, D. Pytalev
Le Verre. Journées plénières USTV. 14-15 novembre **2013**, Limoges (France).

Ca25. *"Raman spectroscopy of rare-earth bearing aluminoborosilicate glasses"*
O. Majérus, D. Caurant, A. Quintas, N. Chouard, I. Giboire, T. Charpentier
Le Verre. Journées plénières USTV. 14-15 novembre **2013**, Limoges (France).

Ca26. *"Recherche des procédés d'élaboration de décors vitreux partiellement cristallisés à base d'oxydes de fer des céramiques du néolithique de Suse I "*
K. Zarkout, F. Mirambet, L. Binet, D. Caurant, Y. Coquinot, O. Majérus, A. Bouquillon
Le Verre. Journées plénières USTV. 15-17 octobre **2014**, Baccarat (France).

Ca27. *"Recherche d'un traitement de conservation des verres du patrimoine exposés en atmosphère humide"*
O. Majérus, A. Dervanian, F. Alloteau, I. Biron, P. Lehuédé, D. Caurant
Le Verre. Journées plénières USTV. 15-17 octobre **2014**, Baccarat (France).

Ca28. *"Etude multi-spectroscopique de verres du système SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3 (TR=La ou Nd)"*
H. Trégouët, O. Majérus, D. Caurant, Th. Charpentier, L. Cormier, D. Pytalev
Journée scientifique sur la Chimie des Terres Rares, 11 Juin **2015**, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France)

Ca29. *"Contribution à l'étude du mode de préparation de glaçures plombifères de la Renaissance"*
D. Caurant, G. Wallez, A. Bouquillon, N. Capobianco, C. Doublet, P. Lehuédé
Journées plénières USTV-GDR Verres, 18-20 novembre **2015**, Nice-Biot

Ca30. *"Les glaçures « miel » de Bernard Palissy (1510-1590) : Etude de la cristallisation des verres d'aluminosilicates de plomb colorés au fer"*
G. Roisine, D. Caurant, G.Wallez, A. Bouquillon, L. Cormier
Journées plénières USTV-GDR Verres, 17-18 novembre **2016**, Bordeaux

Ca31. *"Recherche d'un traitement à base de sels de zinc pour la conservation des objets d'art en verre exposés en atmosphère dans les musées"*
F. Alloteau, V. Valbi, O. Majérus, I. Biron, P. Lehuédé, T. Charpentier, D. Caurant
Journées plénières USTV-GDR Verres, 17-18 novembre **2016**, Bordeaux

Ca32. *"Structural investigations of high lead glazes"*
G. Roisine, D. Caurant, A. Bouquillon, O. Majérus, L. Cormier, T. Charpentier
Journées plénières USTV-GDR Verres, 23-24 novembre **2017**, Lille

Ca33. *"Altération et stabilisation des verres"*
F. Alloteau, I. Biron, A. Bouquillon, D. Caurant, P. Lehuédé, O. Majérus
Journées plénières USTV-GDR Verres, 23-24 novembre **2017**, Lille

PARTIE 2

EXPOSÉ DÉTAILLÉ
DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

CHAPITRE 1

Vue d'ensemble des différents axes de recherche

Je présenterai brièvement dans ce chapitre une vue d'ensemble des principaux axes de recherche suivant lesquels j'ai travaillé depuis 1985 (début de mon implication dans la recherche) jusqu'à ce jour en distinguant deux périodes : celle avant mon entrée au CNRS de 1985 à 1992 (en tant qu'élève ingénieur, doctorant puis comme ingénieur de recherche dans l'industrie) et celle depuis mon entrée au CNRS en tant que Chargé de recherche de 1993 à 2018. Dans la suite de ce mémoire (Partie 2, Chapitres 3 et 4) je mettrai plus particulièrement l'accent sur les activités que j'ai menées au CNRS depuis 1998 sur l'élaboration, la structure et les propriétés des verres et vitrocéramiques. Un éclairage particulier sera porté sur mes activités concernant les verres d'oxydes renfermant des cations à force de champ élevée[8] (tels que les terres rares, le molybdène et le zirconium) et sur les verres et glaçures du patrimoine culturel.

Axes de recherches développés avant mon entrée au CNRS (1985-1992)

Mes sujets de recherche ont porté dès le début sur les matériaux vitreux à base d'oxydes et plus précisément sur la synthèse, la cristallisation et les propriétés de verres binaires d'aluminates de terres rares Al_2O_3-La_2O_3 (stage de DEA de Sciences des Matériaux, 1986) et de verres de borosilicates photochromes contenant des particules photosensibles d'halogénures d'argent dopées au cuivre monovalent (Ag(Cl,Br):Cu^+) (thèse de doctorat de l'Université Paris VI, 1987-1990). Les phénomènes photochromes réversibles induits par éclairement UV au sein des particules avaient été suivis in situ essentiellement par spectroscopie RPE et des mécanismes de noircissement et de blanchiment thermique avaient été proposés. Un intermède militaire d'un an (après mon DEA et mon diplôme d'ingénieur de l'ENSCP et avant le démarrage de ma thèse) en tant que scientifique du contingent au CEA DAM (Bruyères le Châtel, 91) m'avait en outre permis de me familiariser avec la synthèse de céramiques à base de ferrites (préparation des précurseurs par pulvérisation suivi de frittage) en codirigeant une équipe de techniciens et d'ouvriers. Après ma thèse, j'ai travaillé près de 3 ans (1990-1992) en tant qu'ingénieur de recherche pour l'industrie verrière au centre de recherche de Saint-Gobain (Aubervilliers, 93) dans le domaine de la formulation et de la fusion des verres, avant d'intégrer le CNRS en janvier 1993 comme Chargé de recherche. Les différents travaux que j'ai réalisés durant toute cette période concernent donc principalement les verres, et plus particulièrement l'étude de leur élaboration, de leurs propriétés et de leur cristallisation. Ils ont fait l'objet de 8 publications, de 2 brevets et de 6 communications.

Axes de recherches développés depuis mon entrée au CNRS (1993-2018)

En tant que Chargé de recherche au CNRS, j'ai intégré le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (UMR CNRS 7574) à l'ENSCP (Chimie-ParisTech) devenu par la suite le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris dirigé successivement par les Pr. R. Collongues, D. Vivien, D. Gourier et G. Aka et devenu actuellement l'IRCP (UMR 8247) dirigé par M. Mortier. Dans ce cadre, j'ai essentiellement mené des études concernant les matériaux (verres, céramiques, vitrocéramiques) présentant des applications industrielles réelles

[8] On peut définir la force de champ F d'un cation M^{z+} comme étant le rapport $F = z/d(M\text{-}O)^2$, d(M-O) étant la distance moyenne entre M et les anions O^{2-} premiers voisins.

ou potentielles ou un intérêt patrimonial (verres, glaçures), mais j'ai également participé de manière ponctuelle à des études en chimie moléculaire (complexes organométalliques).

Lors de mon entrée au CNRS en 1993, j'ai travaillé à la fois avec le Pr. D. Gourier et le Pr. N. Baffier. Durant la période 1993-1998 mes sujets de recherches ont essentiellement porté sur des matériaux cristallisés (et non sur des verres) préparés par chimie douce tels que V_2O_5, $LiNiO_2$ et $LiCoO_2$ pour des applications en tant que cathodes à haut potentiel dans des batteries au lithium et sur des matériaux tels que CaS et TiO_2 pour des applications industrielles (Thomson, Rhodia) en tant que luminophores (CaS:Eu) ou en tant que pigment ou agent photocatalytique (TiO_2). Ces différentes études ont fait l'objet de 4 thèses (B. Garcia, B. Pecquenard, V. Bianchi, I. Renault-Morcrette) que j'ai co-encadrées. Dans le cadre des activités RPE-ENDOR du Pr. D. Gourier et d'une collaboration avec E. Samuel de l'ENSCP et M. Ephritikhine du CEA Saclay, j'ai également participé durant cette période à des travaux portant sur l'étude de la structure électronique de complexes organométalliques à base de titane, de chrome ou d'uranium.

Afin de recentrer mes activités de recherche sur une thématique qui me soit propre et de répondre à une demande de la direction de l'ENSCP qui souhaitait voir se développer au sein des laboratoires de l'école des recherches sur l'aval du cycle électronucléaire, j'ai changé de thématique de recherche à partir de 1998 pour me consacrer uniquement à l'étude des matrices de confinement pour déchets radioactifs de haute activité. Ces travaux ont fait l'objet d'une collaboration étroite avec le CEA de Marcoule et également avec Areva et l'ANDRA jusqu'en 2014 sous forme de 6 thèses dont j'étais l'encadrant principal (P. Loiseau, I. Bardez, V. Aubin-Chevaldonnet, A. Quintas, M. Magnin, N. Chouard) et d'autres types de financements (GDR Nomade et Matinex, Chaire Areva ParisTech ingénierie nucléaire). Ces études ont d'abord concerné les matrices spécifiques de confinement (céramiques et vitrocéramiques) pour immobiliser des radionucléides particuliers tels que le césium et les actinides, puis mes études se sont portées sur les matrices vitreuses aluminoborosilicatées destinées à immobiliser l'ensemble du spectre des éléments (radioactifs ou non) présents dans les solutions de déchets issues du retraitement de combustible usé à haut taux de combustion.

Dans le cadre de mes études sur les matrices de confinement spécifique pour radionucléides à vie longue (^{135}Cs et actinides mineurs: Np, Am, Cm), je me suis particulièrement intéressé à des matrices céramiques hollandite (pour le césium) et zirconolite (pour les actinides mineurs) et à des matrices vitrocéramiques (plus particulièrement à base de zirconolite mais également à base d'apatite pour les actinides mineurs) en cherchant à maîtriser leur synthèse, à caractériser leur structure et leur microstructure et également pour certaines d'entre elles (hollandite, zirconolite, apatite) à étudier l'impact d'irradiation externes sur leur structure et leurs propriétés au moyen d'électrons ou d'ions lourds afin de simuler l'auto-irradiation due respectivement aux radionucléides β et α.

Concernant mes études sur les matrices vitreuses aluminoborosilicatées de confinement pour radionucléides non séparés, je me suis focalisé sur le problème de l'incorporation au sein du réseau vitreux des terres rares et du molybdène (produits de fission abondants dans les déchets et pouvant également servir de simulants des actinides (cas des terres rares)) ainsi que du zirconium[9]. L'impact de changements de composition de la matrice sur sa structure (réseau vitreux aluminoborosilicaté, distribution des compensateurs de charge et environnement des espèces à force de champ élevée) et sur sa tendance à la cristallisation a été largement abordé

[9] Les différentes espèces cationiques correspondantes (Mo^{6+}, $TR^{3,4+}$, Zr^{4+}) peuvent présenter en raison de leur force de champ élevée et suivant la composition des verres, une très forte tendance à la séparation de phase et à la cristallisation (molybdates, apatites riches en terres rares, zirconates…), ce qui peut être très problématique au sein des matrices vitreuses de confinement en fonction de la durabilité chimique des phases formées et de leur aptitude à incorporer certains radionucléides. (TR : terres rares ou lanthanides)

au cours de ces travaux. Concernant toujours les matrices vitreuses de confinement, j'ai également participé à des études sur l'altération en milieu aqueux de verres nucléaires de composition très simplifiée, cet aspect étant particulièrement important pour le comportement à long terme des colis de verre nucléaire en stockage géologique.

Depuis cette période, l'étude des relations composition-structure-cristallisation des verres est devenue le point fort de mes activités de recherche dans les différents domaines d'application de ces matériaux. C'est dans ce cadre que j'ai écrit en 2009 un ouvrage traitant des verres, des vitrocéramiques et des céramiques de confinement.[10] Concernant la cristallisation des verres, j'ai également réalisé des études sur les vitrocéramiques industrielles LAS (Li_2O-Al_2O_3-SiO_2) à très faible coefficient de dilatation[11] et j'ai co-organisé en 2013 une école thématique du CNRS (GDR Verre) « Du verre au Cristal : Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux » qui a conduit à la co-édition d'un ouvrage sur la cristallisation des verres[12].

Depuis janvier 2014, suite à la restructuration des laboratoires de recherche à l'ENSCP dans le cadre de la création de l'IRCP, j'appartiens à l'équipe Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH) qui est associée avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) (équipe co-animée par D. Gourier, G. Wallez (Chimie-ParisTech) et M. Menu (C2RMF)). Une partie des chercheurs de l'équipe sont rattachés à Chimie-ParisTech, l'autre au C2RMF et les thèmes de recherches communs sont liés aux objets et matériaux du patrimoine culturel et historique mondial. C'est dans ce cadre que je travaille sur un nouvel axe de recherche concernant à la fois la compréhension des procédés anciens d'élaboration de matériaux vitreux ou partiellement cristallisés (glaçures) du patrimoine mis en œuvre par les artistes et les artisans de différentes époques (Néolithique, Renaissance française) et la compréhension des phénomènes d'altération atmosphérique ainsi que la protection des verres du patrimoine exposés ou stockés dans les musées. Ces études patrimoniales font ou ont fait l'objet de 3 thèses que je co-encadre (F. Alloteau, K. Zarkout, G. Roisine). Ce nouvel axe de recherche sur les matériaux du patrimoine a pris progressivement un poids important par rapport à mon activité initiale sur les verres riches en cations à force de champ élevée. Il faut cependant noter que toute la méthodologie que j'ai pu utiliser (fusion de verres, expériences d'altération en milieu immergé…) et les résultats structuraux (approche multi-spectroscopique) et de cristallisation (traitement thermique, ATD, caractérisations microstructurales…) que j'ai obtenus au cours de mes travaux précédents me sont particulièrement utiles pour mener à bien ces études sur les verres et glaçures du patrimoine. En effet, les glaçures sont des verres plus ou moins cristallisés suivant les cas qui se présentent sous forme de très fines couches (de l'ordre de la centaine de microns d'épaisseur) déposées à la surface d'objets en céramique, cuites et refroidies lentement lors de la fabrication[13]. Toutefois, à la différence des études que j'ai pu réaliser sur les verres massifs (verres nucléaires par exemple), une interaction chimique importante suivie de cristallisation peut intervenir entre la glaçure en fusion et le support en céramique lors de l'élaboration, ce qui peut fortement modifier la composition du verre final par rapport au mélange initial déposé (dissolution partielle du support au contact de la glaçure en fusion). Mon intérêt à la fois pour les verres renfermant des terres rares et leur cristallisation

[10] D. Caurant et al. *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes,* Nova Science Publishers, New York (2009) 359 pages.

[11] Travaux non présentés dans ce mémoire (M. Chavoutier, D. Caurant et al. *J. Non Cryst. Solids* 384 (2014) 15).

[12] *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications,* Coéditeurs: L. Cormier, D. Neuville, D. Caurant, L. Montagne, EDP Sciences, Les Ulis (France) (2013) 597 pages. Une version plus étoffée et traduite en anglais de cet ouvrage (*From glass to crystal. Nucleation, growth and phase separation: from research to applications, EDP Sciences, 662 pages)* est parue en 2017.

[13] Dans ce mémoire j'emploierai préférentiellement le terme de "glaçure" à celui "d'émail" lorsque je parlerai d'une fine couche de verre (plus ou cristallisée) à la surface d'une céramique, sachant que pour un certain nombre d'auteurs le terme « émail » correspond à une fine couche de verre déposée sur du métal. Cependant, cela est un choix car certains auteurs utilisent l'un ou l'autre terme de façon plus ou moins équivalente.

font que parallèlement aux travaux sur les matériaux du patrimoine, j'ai également mené des études sur l'élaboration (méthode de synthèse, domaine vitreux), la structure et la cristallisation de verres silicatés, aluminosilicatés et borosilicatés de compositions simples renfermant des ions terres rares. Ces études, qui ont fait l'objet de 2 thèses (H. Trégouët, A. Barnini) récemment soutenues pour lesquelles j'étais l'encadrant principal, concernaient aussi bien des verres pour application industrielle (fibres optiques dopées Yb^{3+}), que des verres d'intérêt plutôt fondamental (borates et borosilicates de terres rares). Par ailleurs, je suis actuellement co-encadrant d'une thèse (M. Chevaucherie) qui a démarré en 2017 sur le suivi de la nucléation, de la cristallisation et de la séparation au sein de verres silicatés en vue d'applications industrielles (contrat CIFRE avec la société Corning) et d'une thèse qui a commencé en 2018 sur de nouvelles matrices vitreuses de confinement pour des déchets issus du démantèlement d'installations nucléaires (contrat avec le CEA Marcoule).

Dans la suite de la Partie 2 de ce mémoire je détaillerai les principales études que j'ai réalisées depuis mon entrée au CNRS d'abord sur les matériaux cristallisés (à l'exception des matrices céramiques de confinement) et la chimie moléculaire (Chapitre 2), puis sur la structure et la cristallisation de verres d'oxydes renfermant des cations à force de champ élevée et les matrices céramiques de confinement spécifique (Chapitre 3) et enfin sur les verres et glaçures du patrimoine (Chapitre 4). Je développerai plus particulièrement (Chapitre 3) l'aspect structure et propriétés des verres silicatés, boratés et borosilicatés renfermant des cations à force de champ élevée (terres rares, molybdène, zirconium) ainsi que mes études sur les matrices céramiques de confinement spécifique (hollandite, zirconolite), pour lesquels j'ai réalisé de nombreux travaux et publications.

CHAPITRE 2

Matériaux cristallisés et complexes organométalliques

Je présenterai rapidement dans ce chapitre les principaux travaux que j'ai menés au CNRS avant 1998 (début de mes recherches sur les matrices de confinement pour le nucléaire) sur les matériaux cristallisés pour différentes applications (luminophores, batteries) et sur les complexes organométalliques. Au cours de ces travaux j'ai co-encadré 4 thèses (B. Garcia, B. Péquenard, V. Bianchi, A. Renault-Morcrette) et 14 stagiaires (DEA, Maîtrise, école d'ingénieurs). L'ensemble de ces études a conduit à 14 publications et 10 communications.

2.1. Le sulfure de calcium dopé europium comme luminophore

Dans le cadre de cette étude (1993-1995) réalisée avec le Pr. D. Gourier, CaS : Eu^{2+} était envisagé en tant que luminophore rouge pour la télévision haute définition (cathodoluminescence) en vue de remplacer le luminophore Y_2O_2S : Eu^{2+} plus onéreux. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Central de Recherche (LCR) Thomson-CSF d'Orsay (M. Pham-Thi) et concernait l'étude de l'impact de contraintes mécaniques exercées sur le luminophore (CaS : Eu^{2+}, 0,2% Eu) sur la formation de défauts ponctuels paramagnétiques ainsi que l'effet de recuits sur ces défauts. En effet, il était connu que l'application de contraintes mécaniques (broyage ou pressage) de CaS : Eu^{2+} conduisait à une forte décroissance du rendement de fluorescence de l'europium associée à la transition interconfigurationnelle intense $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 5d^0$ centrée vers 645 nm (Fig. 1a).

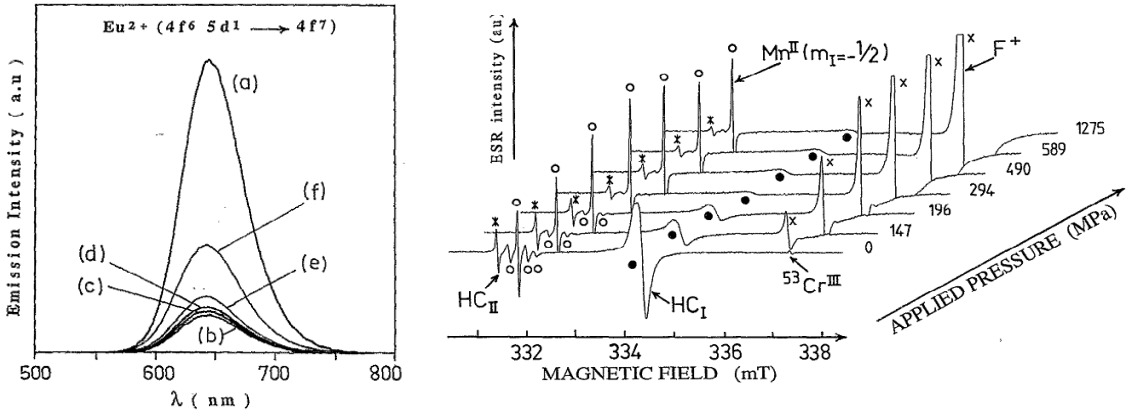


Figure 1. a. (gauche). Evolution du spectre de luminescence de CaS dopé Eu (0,0075 mol%) sous excitation à 250 nm à température ambiante : (a) poudre non broyée, (b) poudre broyée, (c-f) poudres broyées et traitées à 700K dans différentes conditions. **b.** (droite). Evolution du spectre RPE à 20K de la poudre CaS non dopée, après application d'une pression croissante mettant en évidence la formation progressive de centres F^+ et la disparition progressive de centres à trous électroniques V^- (HC_I et HC_{II}) préexistants et d'ions Cr^{3+}: CaS + contraintes mécaniques $\rightarrow$ centre F diamagnétique (départ de soufre) ; F + Cr^{3+} (paramagnétique) $\rightarrow$ F^+ (paramagnétique) + Cr^{2+} ; F + V^- (paramagnétique) $\rightarrow$ $F^+ + V^{2-}$. Les centres F et F^+ représentant respectivement une lacune de soufre compensée par deux électrons ou par un seul électron. (D. Caurant, et al. *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 876).

De telles contraintes pouvant intervenir lors des opérations de préparation des écrans de télévision, il était nécessaire de comprendre l'origine de cette décroissance d'intensité de luminescence. Des échantillons de poudres d'excellente qualité cristalline dopés ou non à l'europium ont été contraints (broyage ou pressage uniaxial) et caractérisés par RPE pour observer les défauts formés (Fig. 1b) et suivre leur évolution après traitement thermique. La baisse d'intensité de fluorescence après contrainte est vraisemblablement due en partie à

l'existence d'interactions entre les ions Eu^{2+} et les centres F^+ formés. L'évolution de ces centres F^+, sous l'effet de traitements thermiques, a été étudiée par RPE et un modèle a été proposé faisant intervenir leur diffusion vers la surface des grains. Cependant, l'intensité de luminescence n'est que partiellement restaurée (persistance de dislocations dans les grains) après traitement thermique (Fig. 1a). Ces travaux ont conduit à deux publications[14].

2.2. Les matériaux cathodiques au lithium

Dans le cadre de mes activités de recherche avec le Pr. N. Baffier et en collaboration avec la DRET et le CNES (1993-1998), je me suis intéressé à la synthèse et à la caractérisation structurale de composés cathodiques d'intercalation à potentiel électrochimique élevé par rapport au lithium (de l'ordre de 4 V) pour batteries « lithium-ion ». Les caractérisations des performances électrochimiques des matériaux ont été réalisées en étroite collaboration avec l'équipe de J.P. Pereira-Ramos du Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique (UMR 7582), actuel Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (UMR 7182). Jusqu'à cette période, l'anode envisagée pour les batteries au lithium était le lithium métallique. Cependant, en particulier pour des problèmes de sécurité, l'utilisation d'une anode en carbone - lithium dans laquelle les atomes de lithium sont intercalés entre les feuillets de type graphite était préférable. Ce type d'anode présentant un potentiel plus élevé qu'une anode en lithium, un intérêt particulier s'était alors développé pour la recherche de composés cathodiques à potentiel élevé afin de conserver une différence de potentiel raisonnable pour la batterie. C'est dans ce cadre que j'ai étudié différents oxydes mixtes tels que $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2$, $LiNi_xMn_{1-x}O_2$ et $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 1$). Ces composés, de structure lamellaire (alternance de plans d'anions O^{2-}, de cations Li^+ et de cations Co^{3+}, Ni^{3+}, Mn^{3+}, V^{5+}), permettent l'intercalation et la désintercalation des ions Li^+ lors de cyclages électrochimiques successifs (Fig. 2a).

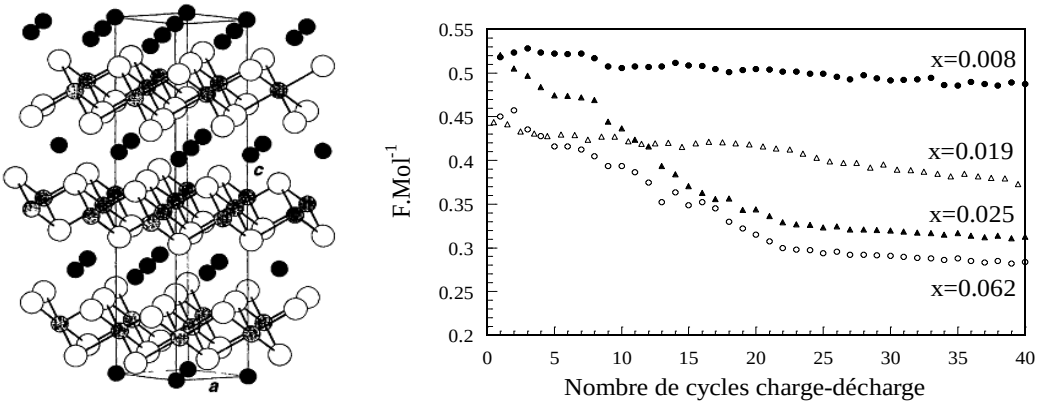


Figure 2. a. (gauche)**.** Structure lamellaire de $LiNiO_2$ montrant les couches successives d'ions Li^+(●), O^{2-} (○) et Ni^{3+}(◍). **b.** (droite)**.** Evolution du rendement faradique ($F.mol^{-1}$) au cours de la décharge en fonction du nombre de cycles pour quatre échantillons de $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ de sous-stœchiométrie x différentes (V. Bianchi, D. Caurant et al. *Solid State Ionics* 140 (2001) 1).

Les différents matériaux à base de Ni, Co et Mn ont été préparés par "chimie douce" (coprécipitation d'hydroxydes en solution aqueuse puis traitement thermique à température relativement basse $T \leq 800°C$), ce qui nous a permis d'obtenir des matériaux plus homogènes et de manière plus rapide qu'avec les techniques céramiques classiques de mélanges de poudres suivi de traitements thermiques. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'effet des conditions de synthèse sur la stœchiométrie, sur l'existence d'un désordre cationique et sur les propriétés électrochimiques (courbes de charge-décharge et comportement en cyclage) de ces composés. Différents problèmes tels que le coût élevé du

[14] D. Caurant, D. Gourier, N. Demoncy, M. Pham-Thi, *Radiat. Eff. Defects* 135 (1995) 115; D. Caurant, D.Gourier, N. Demoncy, I. Ronot, M. Pham-Thi, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 876.

cobalt, l'oxydation du solvant de l'électrolyte par Li_yCoO_2 ($0 < y < 1$) lors du processus de charge en raison d'un potentiel trop élevé, les difficultés de synthèse de $LiNiO_2$ en raison de la difficulté d'oxydation complète du nickel au degré + III nous ont amené à envisager des composés mixtes $LiNi_xCo_{1-x}O_2$. Par la suite nous nous sommes intéressés uniquement au composé $LiNiO_2$ pur et en particulier à l'effet des conditions de synthèse sur sa sous-stœchiométrie en lithium et ses propriétés électrochimiques. En effet, la relative volatilité du lithium et la difficulté d'oxydation du nickel à l'état + III rend difficile l'obtention d'un composé stœchiométrique. On obtient ainsi le plus souvent un composé $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ avec $0 < x < 1$. Cependant, une sous-stœchiométrie importante (ou même de l'ordre de quelques pourcents) se traduit par une dégradation de ses propriétés électrochimiques (Fig. 2b). Dans le cas où $x > 0$, des ions Ni^{2+} présents (réduction de 2x ions Ni^{3+} en 2x ions Ni^{2+}) dans les plans riches en lithium conduisent à une dégradation des propriétés du matériau (gêne de la mobilité des ions Li^+). Différentes voies de synthèse ont été explorées, par "chimie douce" (coprécipitation) et par réaction à l'état solide. Ainsi, l'utilisation d'un léger excès de lithium lors de la synthèse de $LiNiO_2$ sous fort courant d'oxygène a permis d'obtenir un composé très proche de la stœchiométrie ayant un comportement en cyclage performant ($Li_{0,995}Ni_{1,005}O_2$).

Ces travaux sur les composés d'intercalation m'ont permis de faire connaissance avec le milieu des matériaux pour batteries tant industriel (SAFT, CNES, DGA) qu'académique (CNRS) au travers de plusieurs collaborations et contrats. J'ai aussi été amené à réaliser des synthèses de matériaux par des méthodes diverses (chimie douce, frittage réactionnel à haute température) et des caractérisations fines tant structurales qu'analytiques afin de contrôler leur stœchiométrie. Dans le cadre de ces travaux j'ai co-encadré 3 thèses (B. Garcia, B. Pequenard, V. Bianchi) et plusieurs stagiaires. Ces divers travaux ont été valorisés sous la forme de 9 publications[15]. Mes activités sur les matériaux cathodiques se sont arrêtées lorsque j'ai centré mes recherches sur les matrices de confinement à partir de 1998.

2.3. Les complexes organométalliques

Les travaux relatifs aux complexes organométalliques auxquels j'ai participé (1993-1998) concernaient l'étude de leur structure électronique et géométrique par RPE et ENDOR et avaient été initiés au laboratoire depuis plusieurs années par le Pr. D. Gourier. Nos travaux ont conduit à deux collaborations avec des laboratoires spécialisés dans la synthèse organométallique. La première avec l'équipe de E. Samuel du Laboratoire de Chimie Organométallique (UMR 7576) de l'ENSCP a eu pour objet l'étude des complexes de métaux de transition $3d^1$ (Cr^{5+}, Ti^{3+}) et a conduit à une publication[16]. La deuxième avec l'équipe de M. Ephritikhine du Service de Chimie Moléculaire du CEA de Saclay concernait des complexes d'uranium U^{5+} ($5f^1$) et a fait l'objet de 2 publications[17].
Rappelons que l'ENDOR[18] consiste à détecter, par RPE, les transitions RMN de noyaux en interaction avec un spin électronique. L'utilisation de cette technique de résonance multiple

[15] D. Caurant et al. *Solid State Ionics* 91 (1996) 45; B. Pequenard, D. Gourier, D. Caurant, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9152; D. Caurant et al. *J. Mat. Chem.* 6 (1996) 1149; B. Garcia, D. Caurant et al. *Chem. Lett.* 6 (1998) 543; J. P. Pereira-Ramos, S. Bach, J. Farcy, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, P. Willmann, *ITE Battery Lett.* 1 (1999) 80; V. Bianchi, D. Caurant, et al. *Solid State Ionics* 140 (2001) 1; V. Bianchi, S. Bach, C. Belhomme, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, D. Caurant, N. Baffier, P. Wilmann, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 999; E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, G. Chouteau, C. Darie, C. Delmas, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, *Physica B* 294-295 (2001) 124 ; E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, S. de Brion, G. Chouteau, V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 132412-1.
[16] E. Samuel, D. Caurant, D. Gourier, C. Elschenbroich, K. Agbaria, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8088.
[17] D. Gourier, D. Caurant, J. C. Berthet, C. Buisson, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5931; D. Gourier, D. Caurant, T. Arliguie, M. Ephrtikhine, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6084.
[18] Electron Nuclear Double Resonance

permet d'extraire des informations très riches sur la structure géométrique et électronique de ces molécules.
Les principales études que nous avons menées dans ce cadre sont les suivantes :
- En collaboration avec E. Samuel, divers complexes sandwich paramagnétiques de métaux de transition (chrome, titane), tels que $(C_6H_6)Cr(C_6H_6R)$ (R: radical), ont été étudiés. L'étude des spectres ENDOR de ces complexes a fourni des renseignements sur les interactions entre le spin électronique S du cation métallique (ici Cr^{5+}, S = 1/2) et le spin nucléaire des différents protons, nous permettant ainsi de déduire des paramètres structuraux et de distribution de densité de spin dans la molécule.
- En collaboration avec M. Ephritikhine, nous avons étudié l'influence de la nature des ligands sur l'état fondamental des complexes organométalliques d'uranium U^{5+} ($5f^1$) en solution gelée. Différents types de ligands et géométries de complexes ont été étudiés (Fig. 3). L'existence dans certains cas d'interactions covalentes entre les orbitales 5f de l'uranium et les ligands ont été mises en évidence.

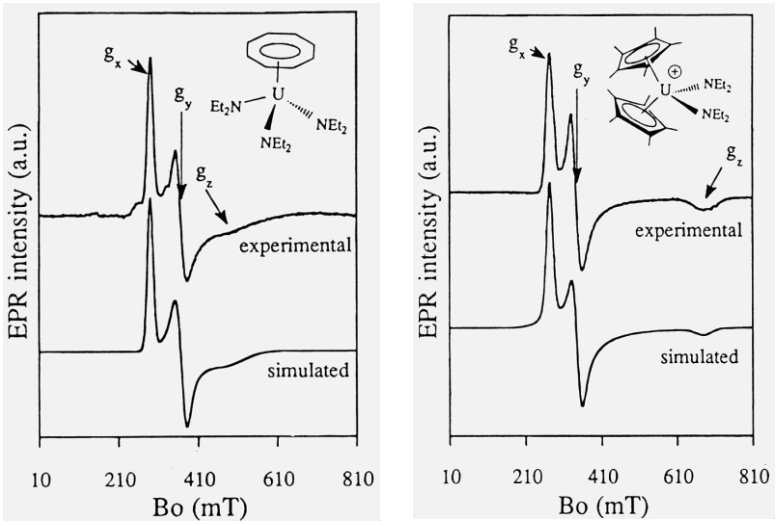


Figure 3. Exemples de complexes organométalliques de l'ion U^{5+} étudiés par RPE (D. Gourier, D. Caurant et al. *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5931).

Ces travaux m'ont permis de faire connaissance avec la recherche structurale au moyen des techniques RPE et ENDOR sur ce type de molécules couplant cations métalliques (métaux de transition, actinides) et groupes organiques. Ils ont fait l'objet d'une forte collaboration scientifique et amicale avec le regretté E. Samuel[19], grand spécialiste de la chimie organométallique des métaux de transition. Ces divers travaux ont été valorisés sous la forme de 3 publications. Mes activités sur les complexes organométalliques se sont également arrêtées lorsque j'ai centré mes recherches sur les matrices de confinement à partir de 1998.

[19] Edmond Samuel (1929-2017)

CHAPITRE 3

Verres d'oxydes et matrices de confinement pour le nucléaire

Ce chapitre comprend la plus grosse partie de mes activités de recherche sur les verres d'oxydes et leur cristallisation (hormis les verres et glaçures du patrimoine présentés plus bas dans le Chapitre 4 de la Partie 2) et sur les matrices de confinement (verres, vitrocéramiques, céramiques) pour déchets nucléaires mélangés ou séparés. Après une présentation rapide de mes activités sur les verres durant la période 1985-1992, c'est-à-dire avant mon entrée au CNRS, je développerai plus largement mes études réalisées depuis 1998 sur les matrices de confinement. Un éclairage particulier sera porté sur la structure (réseau vitreux, distribution des modificateurs et des compensateurs de charge, incorporation des cations à force de champ élevée…) et la cristallisation des verres. En revanche, je ne présenterai pas dans ce mémoire mes travaux concernant les vitrocéramiques réfractaires (étude en collaboration avec Corning)[20] et les fibres de verres dopées Yb pour l'optique (Thèse A. Barnini) [21].

3.1. Premiers pas dans le monde des verres…

Avant le début de ma thèse portant sur les verres photochromes (1987), j'avais déjà eu l'occasion de me familiariser avec les verres. Ainsi dans le cadre de mon travail de stage ingénieur de l'ENSCP réalisé au centre de recherche de Saint-Gobain à Aubervilliers (1985) et de mon stage de DEA effectué au Laboratoire de Chimie de l'Etat Solide à l'ENSCP (1986), je m'étais déjà intéressé aux verres d'oxydes. Tout d'abord dans le cadre d'une étude appliquée chez Saint-Gobain Recherche concernant la fonctionnalisation du verre plat (vitrage antibuée), j'avais réalisé des dépôts de polymères hydrophiles greffés sur verre sodocalcique et caractérisés par spectroscopie infra-rouge. Puis le cadre d'une étude fondamentale (DEA) portant sur des verres d'oxydes non-silicatés, j'avais réalisé des synthèses par fusion à très haute température (au moyen d'un chalumeau oxyhydrique + hypertrempe dans de l'eau), étudié la structure (spectroscopies optiques) et la cristallisation (par ATD et DRX) de verres binaires hautement réfractaires du système Al_2O_3-La_2O_3, de compositions variant de 50 à 80 mol% Al_2O_3, c'est-à-dire proche de celle de l'eutectique ($77{,}5Al_2O_3$ - $22{,}5La_2O_3$ (mol%), T = 1780°C) et contenant du chrome (Cr^{3+}) ou de l'europium (Eu^{3+}) en tant que dopants optiquement actifs destinés à servir de sondes ponctuelles structurales respectivement pour les ions Al^{3+} et La^{3+} (non détectables par spectroscopie optique). Ce dernier travail a fait l'objet de deux publications[22]. C'est suite à cette première approche, passionnante et toute nouvelle pour le jeune étudiant que j'étais alors, et également très fructueuse au niveau des résultats scientifiques obtenus, qu'est né mon intérêt pour la synthèse, la caractérisation et la cristallisation de ces matériaux passionnants que sont les verres, activité que je poursuis toujours aujourd'hui…

Mon travail de thèse (1987-1990), dans le cadre d'un contrat CIFRE avec la société Corning, m'a permis de continuer à travailler dans le domaine des verres (à application ophtalmique), avec cette fois un accent particulier porté sur les mécanismes intervenant sous exposition

[20] M. Chavoutier, D. Caurant et al. *J. Non Cryst. Solids* 384 (2014) 15.

[21] Ces travaux concernaient l'élaboration par voie plasma et la caractérisation de préformes de fibres optiques dopées Yb^{3+} (collaboration iXblue, Lannion). Ils ont fait l'objet de la thèse de A. Barnini (soutenue fin 2017) que j'encadrais et qui vient de recevoir le prix de thèse 2017 de l'USTV (Union pour la Science et la Technologie Verrière) pour la qualité de son étude.

[22] D. Caurant et al. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29 (1992) 1205; D. Caurant et al. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*. 30 (1993) 307.

lumineuse au niveau de particules cristallines de très petite taille dispersées en leur sein. Ce travail fondamental avait pour but d'étudier les mécanismes de noircissement et de blanchiment thermique (retour à l'état initial) mis en jeu au sein de différents verres borosilicatés photochromes à base d'halogénures d'argent. Cette étude a donné lieu à 4 publications[23]. Ces verres de borosilicates contenaient entre autre de l'argent, du cuivre, du chlore et du brome et avaient été traités thermiquement pour conduire à la cristallisation de particules nanométriques d'halogénures d'argent $AgCl_xBr_{1-x}$ dopées par des ions Cu^+. Sous l'effet d'une excitation UV d'origine solaire par exemple, des colloïdes d'argent (absorbant dans le visible) se forment à la surface des particules (électrons piégés) et des ions Cu^{2+} se forment dans les particules (trous électroniques piégés), c'est l'étape de noircissement: $nAg^+ + nCu^+ \rightarrow (Ag^0)_n + nCu^{2+}$. Ces phénomènes sont réversibles sous l'effet de l'agitation thermique ambiante, c'est l'étape de blanchiment thermique. J'ai étudié les mécanismes et les cinétiques correspondant à ces deux étapes essentiellement par RPE in situ, en suivant l'évolution des spectres dans le temps en fonction de la température. Un modèle de noircissement thermique a été proposé faisant intervenir le piégeage des trous électroniques par les ions Cu^+ ($Cu^+ + h^+ \rightarrow Cu^{2+}$) et la diffusion d'ions argent interstitiels vers la surface des particules sous l'effet de l'agitation thermique pour former des colloïdes d'argent en piégeant les photoélectrons produits en même temps que les phototrous: $nAg^+_i + ne^- \rightarrow (Ag^0)_n$. Un modèle a été également proposé pour le blanchiment thermique, faisant intervenir la disparition des centres Cu^{2+} et la formation de complexes (Ag^{2+},V_{Ag}) migrant vers la surface des particules d'halogénures, où ils se recombinent avec les colloïdes d'argent conduisant au blanchiment.

Mes travaux sur les verres se sont ensuite poursuivis jusqu'à la fin 1992 en tant qu'ingénieur au centre de recherche de Saint-Gobain à Aubervilliers (SGR), où j'ai travaillé en formulation verrière et me suis principalement intéressé aux fibres de renforcement (appelé verre E). Ce type de verre appartient au système SiO_2-Al_2O_3-CaO-B_2O_3 et est relativement réfractaire en raison de la présence d'une quantité importante d'alumine et de la quasi absence d'oxydes alcalins (<1%). Mes sujets d'études ont concerné les problèmes de fusion (réaction entre matières premières, accélération de la cinétique de fusion en jouant sur le couple sulfate/charbon), d'oxydoréduction (neutralisation par ajout d'oxydants lors de l'introduction de matières premières réductrices dans le mélange vitrifiable), de contrôle de la coloration du verre en jouant sur le rédox de la fonte et l'ajout d'éléments colorants (Fe, Cr, Co) en très faibles teneurs et de résistance chimique des fibres en milieu acide. Au cours de cette période j'ai encadré des techniciens et des stagiaires d'école d'ingénieurs. Ces études ont conduit à 2 brevets[24]sur les fibres de renforcement et à 2 publications sur des aspects plus fondamentaux de rédox et de diffusion en collaboration avec J. Barton (oxydation du fer ferreux à haute température dans les verres) [25].

3.2. Verres, vitrocéramiques et céramiques pour le nucléaire

Hormis mes études portant sur les verres et glaçures du patrimoine depuis 2014 dans le cadre de l'équipe PCMTH, les travaux présentés dans cette section constituent l'essentiel de mon activité de recherche depuis 1998. Ces travaux ont porté à la fois sur des matrices de confinement céramiques et vitrocéramiques destinées à immobiliser spécifiquement un élément (césium) ou une famille d'éléments (actinides mineurs) radioactifs et sur des matrices vitreuses aluminoborosilicatées destinées à immobiliser l'ensemble du spectre des éléments présents

[23] D. Caurant et al. *Riv. Staz. Sper. Vetro* 5 (1990) 91; D. Caurant et al. *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1081 ; D. Caurant et al. *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 1657; D. Gourier, D. Caurant, *An. Chim. Fr.* 18 (1993) 319.

[24] *Fibres de verre résistant en milieu acide,* D. Malgrange, D. Caurant, Brevet n° FR 2 692 248-A1 (1992); *Fibres de verre destinées au renforcement de matières organiques et composites obtenus,* J. P. Gasca, M. Arpin, D. Malgrange, D. Caurant, Brevet n° FR 9402973 (1994) U S patent number: 5,910,461 (1999).

[25] J. L. Barton, D. Banner, D. Caurant, F. Pincemin, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*. 31-C (6) (1992) 215-220, J. L. Barton, D. Caurant, *Riv. Staz. Sper. Vetro* 23 (1993) 193-198.

dans les solutions de déchets issues du retraitement de combustibles nucléaires usés. J'ai par ailleurs inclus dans cette section les résultats les plus marquants obtenus dans le cadre de mes études récentes sur les verres simples boratés et borosilicatés très riches en terres rares, ces études plus fondamentales ayant directement découlées de celles réalisées sur les verres de confinement. L'ensemble de ces études m'a conduit à co-encadrer 7 thèses (P. Loiseau, I. Bardez, V. Aubin-Chevaldonnet, A. Quintas, M. Magnin, N. Chouard, H. Trégouët), 3 post-doctorants et ATER, 15 stagiaires (Master, DEA, 2ème et 3ème année d'école d'ingénieurs) et à 60 publications et 118 communications.

3.2.1. La problématique du confinement des déchets nucléaires et les matrices de stockage : contexte et objectif des études réalisées

En France, une part importante de l'électricité (environ 75 %) est produite au moyen de réacteurs nucléaires. Dans certains pays (dont la France) le choix a été fait de valoriser énergiquement le combustible usagé en extrayant (procédé Purex[26]), puis en recyclant l'uranium et le plutonium présents en quantité importante (97% en poids) dans les pastilles de combustible usagé de UO_2[27] (Fig. 4a). Les 3% restants constituent dans ce cas des déchets ultimes non valorisables et de haute activité qu'il est nécessaire de confiner dans des matrices solides très durables afin de les isoler de la biosphère (stockage géologique profond).

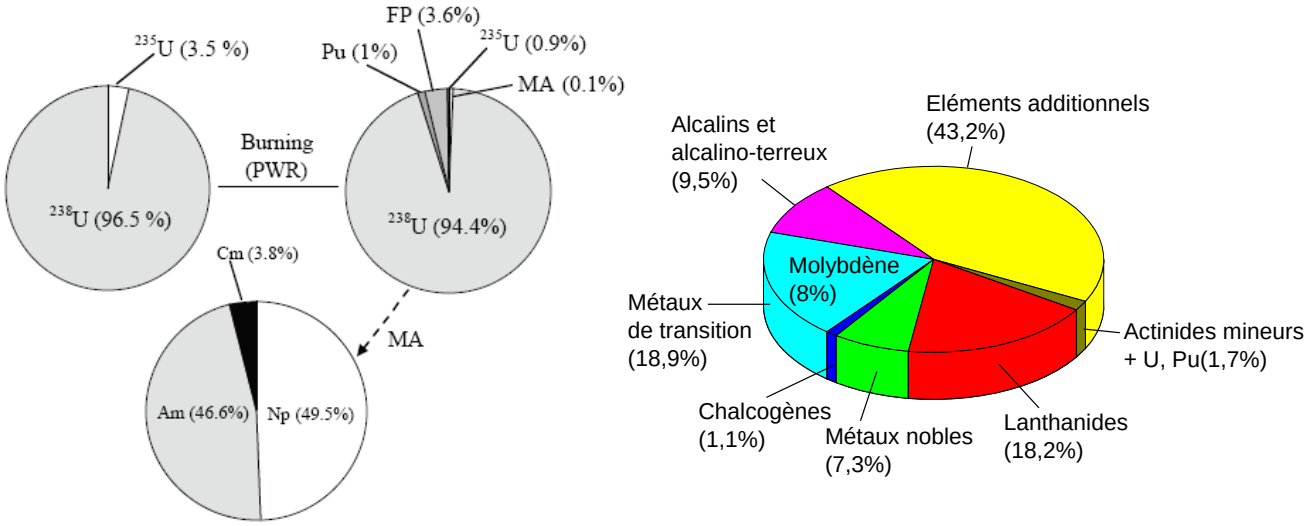


Figure 4. a. (gauche) Evolution de la composition d'un combustible UOX1 (% en masse) après 3 ans dans un réacteur à eau pressurisé (Pressurized Water Reactor (PWR) en anglais). Les proportions relatives d'actinides mineurs MA (Np, Am, Cm) sont également données. UOX1 est un combustible UO_2 enrichi à 3.5% en ^{235}U. FP: produits de fission. **b.** (droite) Abondance relative (% massiques) des différentes familles d'éléments présentes au sein des solutions de déchets issues du retraitement de combustible usé UOX1 (33 GWj/t).

Ces déchets (Fig. 4b et Tableau 1) sont majoritairement constitués de produits de fission (PF)[28] (qui contiennent une part importante de radionucléides β tels que le césium et le strontium) et

[26] Dans le procédé Purex (Plutonium Uranium Refining by Extraction), les éléments combustibles usées sont dissous à chaud dans une solution d'acide nitrique concentrée. L'uranium et le plutonium sont sélectivement extraits du reste de la solution par un procédé d'extraction liquide - liquide.

[27] Les combustibles « Eau Légère » utilisés en France dans les réacteurs à eau préssurisée (REP) ont évolué d'un combustible nommé UOX1 vers un combustible nommé UOX2. Ils sont constitués d'oxyde d'uranium UO_2 : ^{238}U enrichi en ^{235}U à hauteur respectivement de 3,5 et 3,8 % (contre 0,7 % ^{235}U présent naturellement dans les minerais d'uranium). L'utilisation dans l'avenir de combustible UOX3 encore plus riche en ^{235}U (4,9%) est prévue afin de diminuer les fréquences de renouvellement de combustible dans les réacteurs.

[28] Les produits de fission (PF) sont des éléments (radioactifs ou non) qui proviennent de la fission des noyaux ^{235}U et ^{239}Pu (ces derniers étant formés par capture neutronique de ^{238}U, isotope de l'uranium majoritaire dans le combustible) soit directement, soit indirectement par la désintégration des fragments de fission radioactifs.

d'actinides (Np, Am, Cm émetteurs α encore appelés actinides mineurs[29] en raison de leur faible concentration : 2 - 3% en poids de l'ensemble des déchets ultimes). Ces déchets de haute activité renferment plus de 95 % de la radioactivité totale des déchets produits par l'industrie nucléaire. Il est nécessaire de les isoler de la biosphère pendant des durées de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de milliers d'années (Fig. 5).

Teneurs des oxydes en g/t d'U			
Produits de fission		**Actinides**	
SeO_2	77,04	UO_2	192,90
Rb_2O	385,06	NpO_2	473,30
SrO	988,24	PuO_2	7,10
Y_2O_3	587,15	AmO_2	363,94
ZrO_2	4870,98	CmO_2	28,71
MoO_3	5017,74		
TcO_2	1091,11	**Eléments additionnels**	
RuO_2	2846,43	Na_2O	13499,56
Rh	488,30	Fe_2O_3	8580,60
Pd	1245,40	NiO	1221,70
Ag_2O	82,35	Cr_2O_3	1490,73
CdO	89,03	P_2O_5	835,96
In_2O_3	1,80	ZrO_2	1350,90
SnO_2	64,99		
Sb_2O_3	12,57		
TeO_2	591,99		
Cs_2O	2804,76		
BaO	1750,69		
La_2O_3	1417,92		
Ce_2O_3	2747,58		
Pr_2O_3	1300,20		
Nd_2O_3	4672,37		
Pm_2O_3	79,62		
Sm_2O_3	923,30		
Eu_2O_3	151,80		
Gd_2O_3	87,74		
Tb_2O_3	2,16		
Dy_2O_3	1,04		

Tableau 1. Composition des solutions de déchets obtenues après retraitement du combustible usé UOX1 (après 3 ans d'entreposage dans une piscine de désactivation et 1 an d'entreposage dans des cuves de stockage après retraitement par le procédé PUREX).

Du point de vue chimique, les produits de fission présentent une grande variété. On y distingue les cinq familles suivantes :
- alcalins (Rb, Cs) et alcalinoterreux (Sr, Ba),
- éléments de transition (Mo, Zr…),
- terres rares (TR: Y, La,... Dy)[30] représentant une des familles de PF les plus abondantes,
- chalcogènes (Se, Te),
- métaux nobles (Ru, Pd, Rh) (platinoïdes).

Les déchets radioactifs de haute activité issus du retraitement des combustibles usés et dont la radiotoxicité demeure élevée durant plusieurs dizaines de milliers d'années doivent donc pouvoir être stockés pour de longues durées de façon à éviter leur passage dans la biosphère. Les solutions nitriques de PF ne peuvent bien sûr pas être conservées indéfiniment en cuve en acier (elles y stocker seulement provisoirement avant confinement) à cause de la corrosion qui limite leur durée de vie (risques de fuite et de dispersion dans la biosphère, nécessité d'un contrôle prolongé…). Il faut donc isoler ce type de déchet par dissolution à l'échelle atomique ou par encapsulation dans une matrice solide de stockage conçue pour assurer un confinement sur des échelles de temps compatibles avec la durée de vie des radionucléides à vie longue et

[29] Les actinides mineurs sont constitués d'éléments transuraniens (Np, Am, Cm) formés par capture neutronique à partir des noyaux d'uranium (c'est également le cas du plutonium, actinide majeur).
[30] Les terres rares comprennent les lanthanides (Ln, abondants dans les déchets), l'yttrium (présent en faible quantité) et le scandium (absent).

faire en sorte que les radionucléides n'entreront jamais en contact avec la biosphère (stockage en site géologique profond).

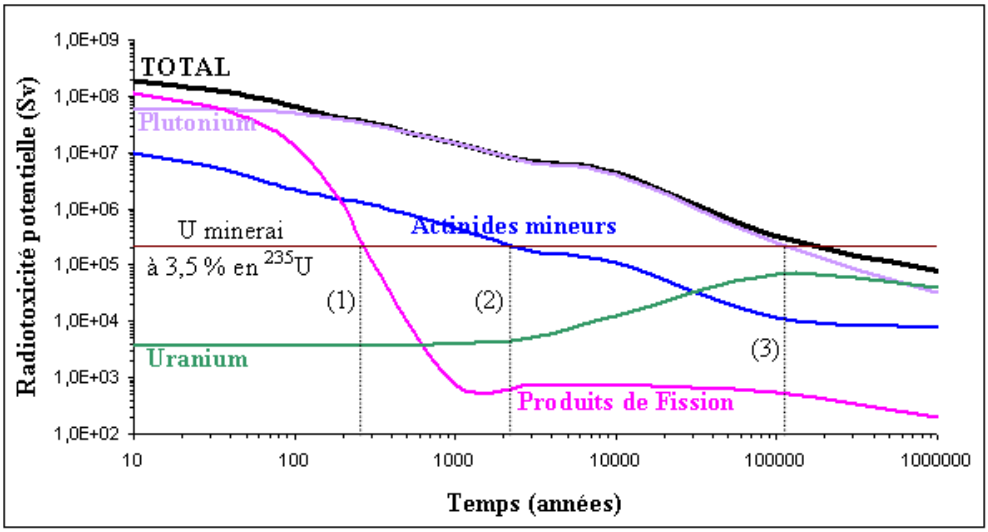


Figure 5. Evolution de la radiotoxicité potentielle d'un combustible usé UOX1 (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en ^{235}U) exprimée en sievert par tonne de métal lourd initial. Les contributions relatives des principaux radionucléides sont indiquées. D'après cette figure, il apparaît que le combustible usé retrouve un niveau de radiotoxicité potentielle[31] comparable à celui du minerai d'uranium initial enrichi à 3,5% en ^{235}U (ligne horizontale) au bout d'environ 200000 ans (3). Pendant les premières décennies, la contribution dominante est due aux produits de fission (courbe rose) car ils contiennent de fortes concentrations de radionucléides à vie courte comme ^{90}Sr et ^{137}Cs. La contribution des produits de fission à la radiotoxicité totale devient cependant négligeable au bout de 300 ans environ (1). C'est ensuite le plutonium qui présente la contribution dominante dans le cas du combustible usé. Pour une matrice vitreuse de stockage contenant les produits de fission + actinides mineurs (extraction du plutonium et de l'uranium), la radiotoxicité est dominée à long terme par les actinides mineurs (courbe bleue) et il faudra attendre des durées supérieures à 2000 ans pour atteindre un niveau de radiotoxicité raisonnable (2). L'extraction du plutonium permet ainsi de diminuer significativement la radiotoxicité potentielle du combustible sur le long terme.

Le principe de sûreté adopté repose sur l'existence de plusieurs barrières de confinement dont le rôle est d'empêcher ou de limiter la migration des radionucléides. Le matériau de conditionnement ou matrice de stockage (matrice vitreuse, céramique ou vitrocéramique) constitue une première barrière de confinement. Ses propriétés et sa microstructure doivent donc être parfaitement maîtrisées et son comportement garanti sur le long terme. Viennent ensuite le conteneur métallique puis la barrière ouvragée et enfin la formation géologique.
Les contraintes auxquelles doit répondre une matrice de stockage dans laquelle vont être immobilisés de façon pérenne ces déchets concernent essentiellement:
- sa capacité d'accueil des déchets considérés et de leurs produits de décroissance radioactive,
- son comportement à long terme en ce qui concerne à la fois la tenue à l'altération par l'eau (lixiviation) et à l'auto-irradiation (émissions internes α, β et γ),
- sa relative facilité d'élaboration dans un environnement radioactif.

Actuellement en France, les solutions de déchets (non séparés) de haute activité issus du retraitement du combustible sont immobilisées par dissolution dans une matrice vitreuse aluminoborosilicatée (verre R7T7 produit au centre de retraitement de La Hague, Fig. 6a). Ce type de matrice apparaît comme optimal quand il s'agit de confiner l'ensemble du spectre des éléments radioactifs ou non présents (plus de 40 éléments) dans les solutions. En effet, les verres du fait de leur structure désordonnée à grande distance (Fig. 6b), de leur relative facilité d'élaboration en environnement radioactif (fusion + coulée en conteneur, Fig. 7b) et de leur bon comportement à long terme constituent un excellent compromis pour stocker durablement

[31] La radiotoxicité potentielle est obtenue pour chaque radionucléide en multipliant l'activité par des coefficients de risque d'ingestion. D'une certaine manière, cette notion évalue la radioactivité intrinsèque du déchet : elle est directement liée à des grandeurs physiques.

le spectre varié des éléments présents dans les solutions. Pour cela les solutions de déchets sont évaporées (départ de l'eau) et calcinées (décomposition des nitrates) et le calcinât obtenu est mélangé à une fritte de verre aluminoborosilicatée pré-élaborée (Fig. 7), puis l'ensemble est fondu dans un four à 1100-1150°C et coulé dans des conteneurs en acier. La fritte de verre apporte les oxydes formateurs (SiO_2, B_2O_3) ou intermédiaires (Al_2O_3) indispensables à la vitrification (formation du réseau vitreux). Cette fritte de verre apporte également une quantité importante d'oxydes alcalins (Na_2O, Li_2O) et alcalino-terreux (CaO) indispensables respectivement à l'incorporation des déchets et à une bonne durabilité chimique.

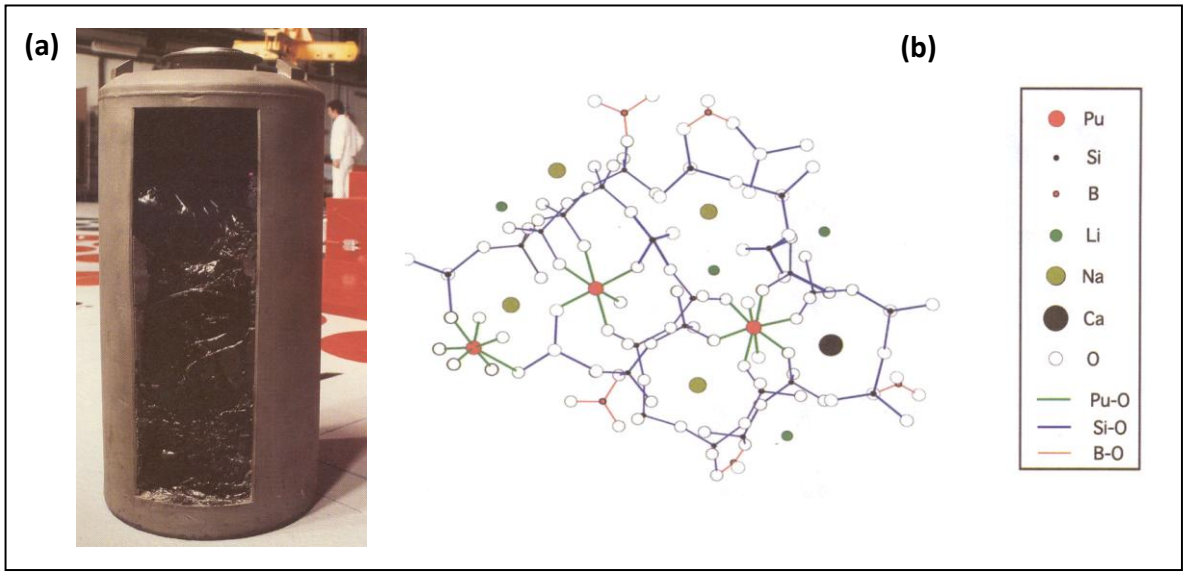
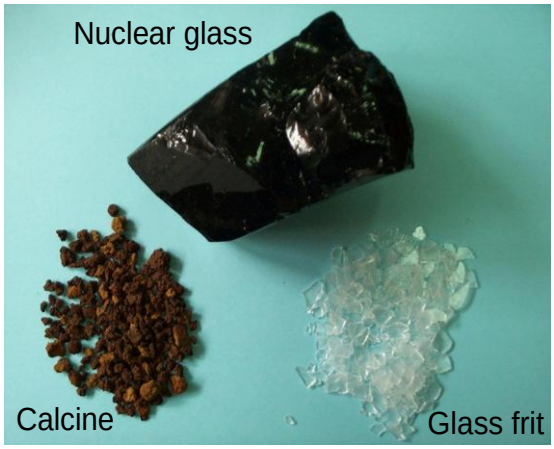


Figure 6. (a) Colis de verre R7T7 (inactif). (b) Proposition de structure d'un verre de borosilicate sodocalcique confinant du plutonium montrant les liaisons entre les ions Pu^{3+} ou Pu^{4+} et les atomes d'oxygène non-pontants du réseau vitreux, les ions alcalins assurant localement la compensation de charge (I. Muller et al. *MRS Bull.* 26 (2001) 1998).



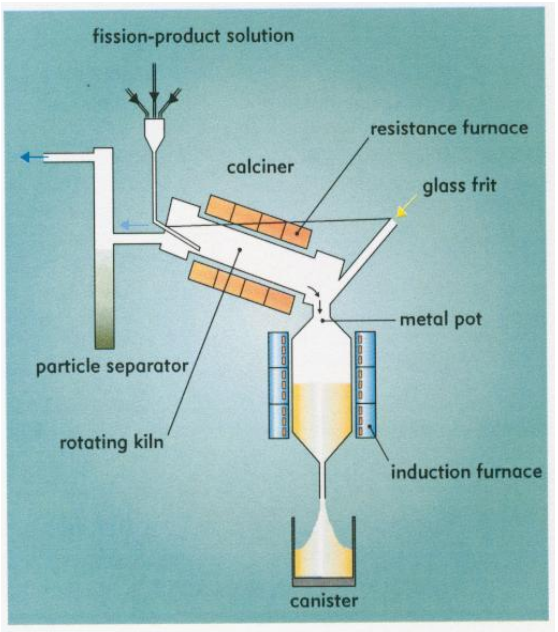


Figure 7. a (gauche) Calcin et fritte de verre nécessaire à l'obtention d'un verre nucléaire. **b.** (droite) Schéma du procédé de vitrification de l'Atelier de Vitrification de la Hague (AVH). Dans ce cas la solution de déchets passe d'abord dans un calcinateur à 500°C (décomposition des nitrates et évaporation de l'eau) puis le calcinât obtenu est introduit en même temps qu'une fritte de verre aluminoborosilicatée dans un four métallique en Inconel (chauffage par induction) à 1100-1150°C avant d'être coulé dans des conteneurs en acier (400 kg de verre).

Cependant, au cours des années, l'émergence de nouveaux types de déchets nucléaires d'origine civile ou militaire plus simples chimiquement[32] a amené la communauté scientifique mondiale à se pencher sur de nouvelles matrices plus adaptées et plus performantes en terme de capacité d'accueil et de durabilité chimique que les verres mis en œuvre pour confiner l'ensemble des éléments présents dans les solutions de retraitement.
Ainsi, dans le cadre de la loi française du 30 décembre 1991 (dite loi Bataille), des recherches ont été menées à la fois au CEA et au CNRS sur des matrices de confinement spécifiques hautement durables. Certains radionucléides à vie longue (Tableau 2) particulièrement problématiques tels que les actinides mineurs (Np, Am, Cm), le césium (^{135}Cs), le technétium et l'iode (^{129}I), qu'il est possible d'isoler après séparation poussée des solutions des déchets de retraitement[33], ont ainsi fait l'objet d'études particulières. Celles-ci ont concerné d'une part les possibilités de transmutation de ces radionucléides en éléments non radioactifs ou à durée de vie beaucoup plus courte, et d'autre part la recherche de matrices spécifiques de confinement hautement durables (céramiques, verres, vitrocéramiques, Fig. 8). L'intérêt particulier porté aux actinides mineurs résulte de leur contribution majoritaire à la radiotoxicité potentielle des déchets après quelques centaines d'années (Fig. 5). Bien que la contribution du césium et de l'iode à cette radiotoxicité à long terme soit faible, c'est en raison de leur mobilité potentiellement élevée en milieu géologique et de leur solubilité importante en milieu aqueux que des études particulières ont été réalisées pour ces deux éléments.
C'est dans le cadre de la séparation poussée que se sont inscrits mes travaux réalisés de 1998 à 2006 sur les matrices céramiques hollandite (pour le césium) et zirconolite (pour les actinides mineurs) et sur les vitrocéramiques à base de zirconolite ou d'apatite (pour les actinides mineurs). Suite au choix en France de privilégier les matrices vitreuses de confinement sans séparer les radionucléides problématiques (loi de 2006), les recherches sur les matrices spécifiques de confinement se sont arrêtées, à l'exception toutefois de celles pour l'iode qui est un cas à part[34]. Cependant, dans certains pays des recherches continuent sur ce type de matrices de conditionnement spécifiques, en particulier pour les actinides (plutonium)[35].

nature	élément	isotope	période (ans)	masse (g/t)	teneur isotopique
actinides mineurs	Np	237	2 140 000	430	100 %
	Am	241	432	220	67 %
		243	7 380	100	31 %
	Cm	243	28,5	0,3	1 %
		244	18,1	24	94 %
		245	8 530	1	5 %
produits de fission	Se	79	65 000	4,7	9 %
	Zr	93	1 500 000	710	20 %
	Tc	99	210 000	810	100 %
	Pd	107	6 500 000	200	16 %
	Sn	126	100 000	20	40 %
	I	129	15 700 000	170	81 %
	Cs	135	2 300 000	360	10 %

Tableau 2. Inventaire des principaux radionucléides à vie longue (> 30 ans) présents dans le combustible UOX1 usagé. (P. Leconte, *Clefs CEA* 46 (2002) 4)

La tendance actuelle visant à accroître l'enrichissement en ^{235}U du combustible afin de réduire la fréquence de son renouvellement dans les réacteurs conduira à une proportion de PF et

[32] C'était le cas notamment des déchets très riches en Pu issus du démantèlement des armes nucléaires américaines et russes.
[33] Il est ainsi possible d'extraire l'ensemble des isotopes du césium au moyen d'éthers couronnes et d'extraire à l'aide de molécules appropriées les actinides.
[34] Au cours du procédé Purex, l'iode s'évapore et est récupéré sous forme de sels qui sont actuellement rejetés en mer (principe de la dilution isotopique) en France.
[35] Y. Zhang et al. *J. Nucl. Mater*. 490 (2017) 238 ; L. Wu et al. *J. Nucl. Mater.* 498 (2018) 241.

d'actinides mineurs plus importante dans le combustible usé qu'aujourd'hui et au final à des solutions de déchets plus concentrées après recyclage. Afin de ne pas augmenter proportionnellement le nombre de colis de verre produits et les problèmes associés de stockage géologique (limitation du nombre de colis à confiner), des compositions de verre différentes de celle du verre R7T7 et permettant d'accueillir de plus fortes teneurs en déchets tout en présentant d'excellentes caractéristiques à long terme (durabilité, tenue à l'auto-irradiation) ont été envisagées (verres à haut taux de charge HTC). C'est sur cette thématique que j'ai travaillé de 2001 à 2011 en menant des études à caractère plutôt fondamental principalement sur des compositions de verres simplifiées dans le but de comprendre les relations pouvant exister entre composition du verre, structure du réseau et environnement local des déchets (terres rares, molybdène, zirconium), et tendance à la cristallisation au cours du refroidissement des colis de verre après coulée. Au cours de cette même période, j'ai également réalisé des études de structure-cristallisation sur des compositions simplifiées de verres destinés à confiner d'anciens déchets très riches en molybdène issus du retraitement dans les années 70 de combustible UMo usé. Les résultats obtenus suite à ces différentes études sur les verres m'ont conduit à partir de 2013 à mener des études encore plus fondamentales sur des verres de compositions plus simples afin de mieux comprendre les interactions entre terres rares, bore et silicium au sein de verres binaires B_2O_3-TR_2O_3 et ternaires B_2O_3-SiO_2-TR_2O_3 (TR = La, Nd).

Dans la suite de cette partie relative aux matrices de confinement, je présenterai tout d'abord les principaux résultats obtenus sur les matrices céramiques et vitrocéramiques de confinement spécifique (pour le césium et les actinides mineurs), puis je développerai plus largement les résultats obtenus concernant les verres nucléaires aluminoborosilicatés simplifiés à haut taux de charge (teneurs élevées en terres rares et en molybdène en particulier) et les verres pour confiner les déchets UMo. Bien qu'ayant un caractère plus fondamental, je présenterai également dans cette partie les résultats les plus marquants qui ont été obtenus sur les verres binaires B_2O_3-TR_2O_3 et ternaires B_2O_3-SiO_2-TR_2O_3 en insistant particulièrement sur la relation composition - structure - cristallisation. Ces différentes études constituent l'essentiel de mon activité de recherche de 1998 à 2014. Depuis cette date mon activité s'est réorientée en grande partie sur les verres et glaçures du patrimoine suite à la création de l'IRCP (équipe PCMTH), cependant je poursuis les études sur les systèmes très simples riches en terres rares et depuis début 2018 j'encadre un travail de thèse sur des verres nucléaires destinés à immobiliser des déchets issus du démantèlement d'installations nucléaires.

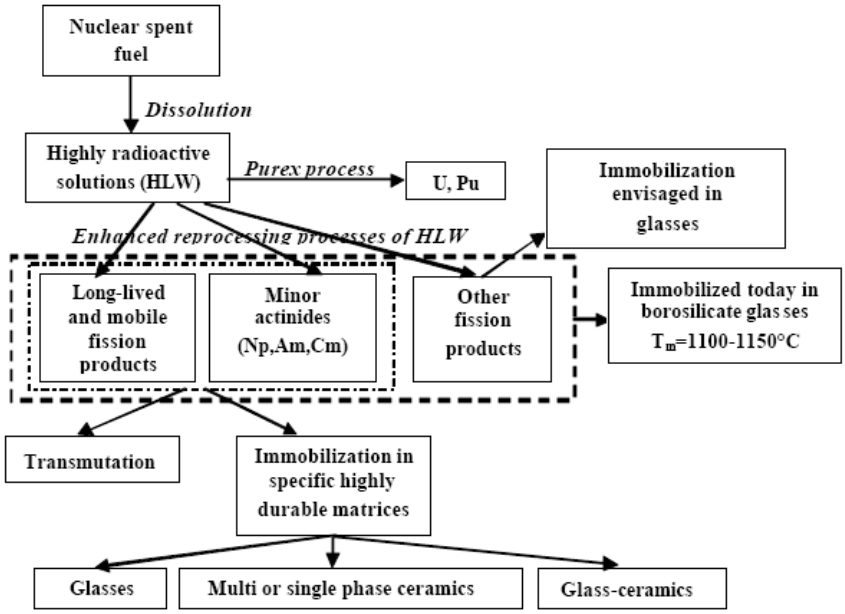


Figure 8. Schéma de principe du retraitement du combustible nucléaire usé et voies explorées pour la gestion des radionucléides à vie longue (séparation et confinement spécifique ou transmutation). (D. Caurant et al. *Ceramics, Glass-Ceramics and Glasses for Immobilization of High-Level Nuclear Wastes* (2007))

3.2.2. Céramiques et vitrocéramiques pour confinement spécifique

Cette section concerne les études sur les matrices totalement cristallisées (céramiques) et partiellement cristallisées (vitrocéramiques) destinées à confiner spécifiquement des radionucléides à vie longue (césium, actinides mineurs). Je détaillerai plus particulièrement l'exemple de la céramique hollandite et celui de la vitrocéramique à base de zirconolite qui ont fait l'objet des études les plus poussées dans le cadre de 2 thèses que j'ai encadrées.

3.2.2.1. Les matrices céramiques

Malgré le fait que seules les matrices vitreuses soient aujourd'hui mises en œuvre à l'échelle industrielle pour confiner les déchets hautement radioactifs issus du cycle du combustible, les matrices céramiques peuvent présenter un certain nombre d'avantages par rapport aux verres:
- Elles peuvent être de plusieurs ordres de grandeur plus durables que les verres en raison de la présence dans leur composition de proportions élevées d'oxydes très faiblement solubles dans l'eau (ZrO_2 par exemple). Cependant la présence de phases secondaires parasites hydrosolubles est à proscrire.
- Elles peuvent accueillir dans leur structure des teneurs plus élevées en certains déchets (actinides mineurs et Pu par exemple) qui présentent généralement une solubilité limitée dans les verres. Cependant à la différence des verres, ces matrices sont beaucoup moins souples structuralement que les verres (risques de formation de phases secondaires non désirées).

Dans un premier temps, à partir des années 70, les céramiques ont été plutôt envisagées pour confiner des déchets de haute activité (civils ou militaires) non séparés. Les principales recherches reportées dans la littérature pour ce type de matrices ont porté sur l'étude de matériaux polyphasés appelés Synroc (acronyme de Synthetic Rock) qui ont été développés en Australie à l'ANSTO[36]. Ce type de matrice était basé sur l'assemblage de plusieurs céramiques titanates existant dans la nature ou dérivant de phases existant dans la nature et consistait en une combinaison de hollandite ($BaAl_2Ti_6O_{16}$), de perovskite ($CaTiO_3$), de zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) et de rutile[37]. Parmi les éléments présents dans les déchets, les actinides et lanthanides s'incorporaient dans la zirconolite et dans la perovskite alors que le césium s'incorporait dans la hollandite.
Dans un second temps, à partir des années 90, des matrices céramiques essentiellement monophasées ont été envisagées dans le cadre du confinement de radionucléides séparés à vie longue provenant de la séparation poussée des solutions de produits de fission (cas de la France) ou du confinement de plutonium d'origine militaire (cas des Etats-Unis et de la Russie). Plusieurs types de matrices monophasées de composition et de structure adaptées aux radionucléides considérés ont été envisagés et étudiés (phosphates, titanates, zirconates). Ainsi pour le conditionnement des radionucléides à vie longue (actinides mineurs, ^{135}Cs, ^{129}I), les matrices céramiques suivantes ont été envisagées: césium (hollandite), actinides mineurs (zirconolite, apatite phosphosilicatée (britholite), phosphate diphosphate de thorium (PDT), monazite), iode (iodoapatite). Pour ce qui nous concerne, au cours de la période 1998-2005, nous nous sommes intéressés à deux types de matrices céramiques monophasées pour le conditionnement du césium (hollandite) et des actinides mineurs (zirconolite).

3.2.2.2. La hollandite, une matrice céramique pour confiner le césium radioactif

Le problème du césium. But de l'étude

[36] A. E. Ringwood et al. in *Radioactive waste forms for the future*, Elsevier Science Publishers B. V. (1988) 233.
[37] P. E. Fielding et al. *J. Mater. Res.* 2 (1987) 387.

Cette étude menée entre 2001 et 2005 entrait dans la problématique du confinement spécifique des radionucléides à vie longue, elle a fait l'objet d'une thèse (V. Aubin-Chevaldonnet) soutenue en 2004, menée en collaboration avec le CEA de Marcoule et de Saclay pour laquelle j'étais l'un des principaux encadrants avec D. Gourier.
Les travaux réalisés dans ce cadre ont concerné à la fois :
- l'optimisation de l'élaboration de la hollandite comme matrice de confinement du césium,
- l'étude de la tenue de la hollandite sous irradiation électronique externe simulant les rayonnements β émis par les isotopes radioactifs du césium (nature des défauts induits et stabilité en fonction de la température).
Les études concernant le comportement de ce type de matrice sous irradiation étaient très peu documentées dans la littérature et étaient par conséquent indispensables pour pouvoir envisager son utilisation pour immobiliser le césium.

Le césium est un produit de fission abondant dans les déchets de haute activité issus du retraitement (Tableau 1) et est présent sous la forme de différents isotopes dont la plupart sont radioactifs à vie plus ou moins longue. Parmi ceux-ci le césium 135 est un isotope à vie longue ($2{,}3.10^6$ ans, Tableau 2) qui présente donc des risques importants de radiotoxicité résiduelle à long terme en raison de la solubilité et de la mobilité élevées de cet élément dans l'environnement, ce qui nécessite de l'immobiliser durablement dans une matrice très performante. Les isotopes ^{134}Cs et ^{137}Cs à vie plus courte (2 et 30 ans respectivement) sont à l'origine de la puissance thermique élevée qui sera dégagée au cours de l'entreposage et du stockage, limitant ainsi le taux d'incorporation possible dans une matrice à environ 5 % en poids de césium[38]. Ces différents isotopes sont des émetteurs β-γ et se transmutent en baryum.

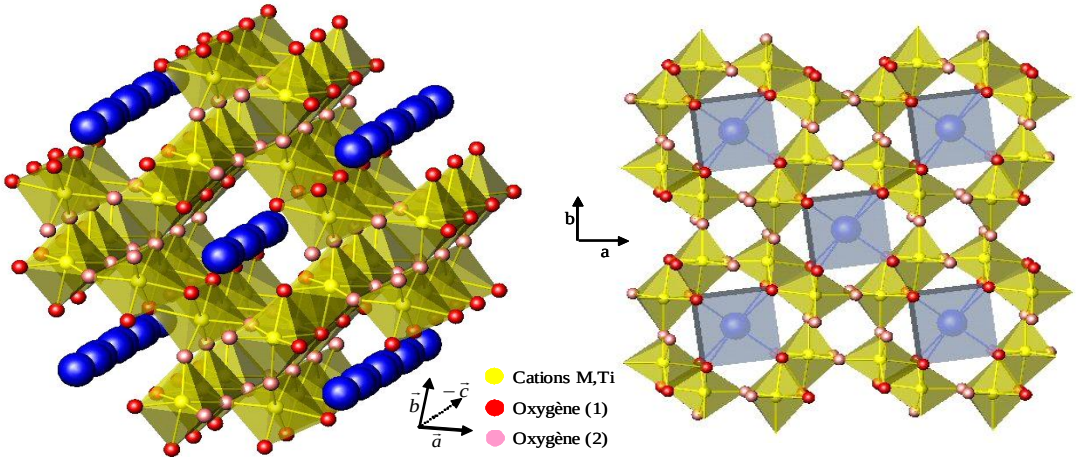


Figure 9. Vue en perspective (gauche) et projection (droite) dans le plan perpendiculaire à l'axe c de la structure quadratique de la hollandite $A_2(M,Ti)_8O_{16}$. Les deux types d'oxygène O1 et O2 sont indiqués. M : cations trivalents (Al^{3+}, Ti^{3+}, Fe^{3+}) présents dans les sites B octaédriques également occupés par les ions Ti^{4+}. En réalité pour les matrices de structure hollandite envisagées dans cette étude, les sites A des tunnels (en bleu) ne sont pas complètement occupés (présence de lacunes coexistant avec les ions Ba^{2+} et Cs^{+}).

Parmi les différentes matrices de confinement du césium présentées dans la littérature certaines matrices cristallines apparaissaient particulièrement intéressantes telles que la hollandite de formule nominale $BaAl_2Ti_6O_{16}$. Ce type de matrice est susceptible d'accueillir les ions Cs^+ (et leur produit de transmutation qui sont justement les ions Ba^{2+} déjà présents dans la hollandite) en substitution partielle du baryum dans les tunnels de la structure (Fig. 9) selon la formule générale $Ba^{2+}{}_xCs^{+}{}_yAl^{3+}{}_{2x+y}Ti^{4+}{}_{8-2x-y}O_{16}$ (x+y < 2). En dépit de la structure en tunnels, les gros ions Cs^+ et Ba^{2+} sont très peu mobiles car ils doivent franchir une barrière de potentiel élevée pour se déplacer le long des tunnels et ce type de matrice permet de bien confiner les ions Cs^+

[38] La température maximale en cœur de colis pour les taux d'incorporation en césium envisagés étant de l'ordre de 300°C. Au-delà de cette gamme de concentration, la température au cœur de la matrice dépasserait 500°C ce qui entraînerait des difficultés à l'entreposage ou au stockage (nécessité de refroidissement important).

dans sa structure. Nous avons pu vérifier la faible mobilité des cations Ba^{2+} en étudiant la conductivité d'une céramique de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ (σ = 4,4.10^{-8} S.cm^{-1} à température ambiante)[39]. En accord avec ces résultats, il apparaît que la durabilité chimique en milieu aqueux de la hollandite est meilleure que celle des verres nucléaires actuels au niveau du relâchement du césium[40].

Elaboration et structure de la hollandite

En raison de la forte volatilité du césium à haute température, le protocole expérimental de synthèse des céramiques par voie oxyde que nous avions choisi pour cette étude a été optimisé afin d'obtenir des céramiques monophasées et denses, en limitant la température de frittage à 1200°C. Pour des raisons de simplicité, cette optimisation a été effectuée sur une hollandite de type aluminotitanate de baryum sans césium ($Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$)[41]. Cependant, l'application de ce mode opératoire à des compositions contenant du césium telles que $Cs_{0,1}Ba_{1,11}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ a conduit à des matériaux polyphasés. L'insertion du césium dans les hollandites de type aluminotitanate de baryum semblait donc difficile lors d'un frittage sous air. D'après la littérature[42], cette insertion paraissait facilitée par la présence d'ions Ti^{3+}, de rayon ionique supérieur à celui des ions Al^{3+}, permettant ainsi d'accroître la taille des tunnels (Fig. 9), mais cela imposait un contrôle des conditions rédox du milieu réactionnel ainsi qu'un frittage sous charge des matériaux. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser une méthode de synthèse plus simple en substituant partiellement ou totalement les ions Al^{3+} par des ions plus volumineux et de degrés d'oxydation stables sous air (Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+})[43], ce qui a conduit à des matériaux monophasés et a engendré une augmentation de la taille des canaux (Fig. 10a) facilitant ainsi l'incorporation du césium dans la structure. Ainsi, la céramique de composition $Cs_{0,28}Ba_1Al_{1,46}Fe_{0,82}Ti_{5,72}O_{16}$ a pu être obtenue monophasée, avec un taux de césium de 4,45 % en poids (par rapport à 5 % de Cs_2O introduit). De nombreuses caractérisations structurales (MET haute résolution, diffraction électronique, RMN ^{27}Al) ont été menées particulièrement sur la hollandite céramique de composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ qui a servi de base pour nos études des défauts produits par irradiation[44]. Ainsi, l'étude structurale par RMN ^{27}Al de cette céramique avant irradiation a montré l'existence de trois sites pour les ions Al^{3+} (Fig. 10b) bien qu'il n'y ait qu'un seul type de site octaédrique dans la structure de la hollandite.

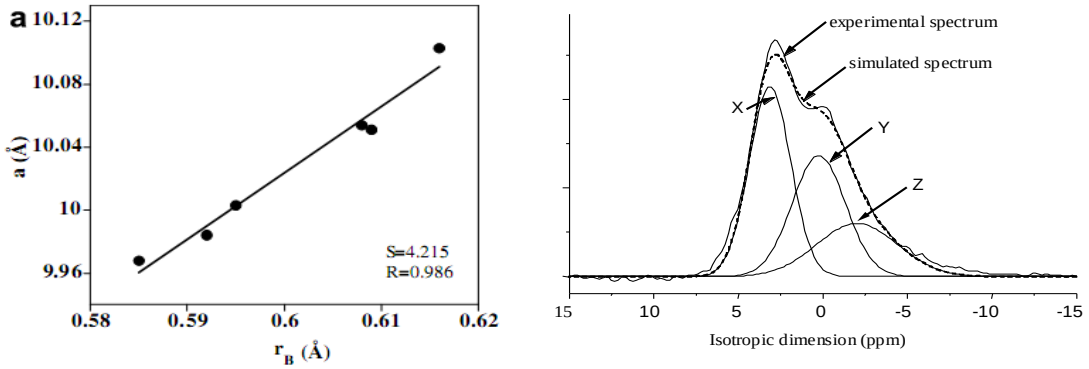


Figure 10. **a**. (gauche) Evolution du paramètre de maille *a* (structure quadratique) des céramiques hollandite $Ba_{1.16}M_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$ (M^{3+} = Al^{3+},Cr^{3+},Ga^{3+},Fe^{3+}) monophasées préparées par voie oxyde (30h 1200°C) en fonction

[39] V. Aubin-Chevaldonnet, J.C. Badot, D. Caurant, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1274.
[40] F. Bart et al. *Environmental issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industries* IX 155 (2004) 11.
[41] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant et al. *C. R. Chimie* 12 (2009) 1079.
[42] S.E. Kesson et al. *Proc. Roy. Soc. Lond.* A405 (1986) 73.
[43] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 137.
[44] Notons toutefois que quelques essais d'irradiation électronique menés sur des compositions de hollandite renfermant du césium ou du fer nous ont révélés des défauts paramagnétiques de natures identiques à celles des défauts produits dans la hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ ce qui permet d'étendre les résultats obtenus pour cette dernière céramique au cas des céramiques hollandite ferrifères retenues pour l'immobilisation du césium.

du rayon moyen r_B des cations dans le site octaédrique B montrant l'augmentation linéaire de la section des tunnels avec le rayon moyen des cations. **b**. (droite) Spectre RMN 3QMAS ^{27}Al (projection suivant la dimension isotrope) de la céramique $Ba_{1.16}Al_{2.32}Ti_{5.68}O_{16}$ avec sa simulation à l'aide de trois composantes (X, Y, Z) correspondant à trois environnements locaux différents de l'aluminium dans le site B (Fig. 9) résultant certainement de différents arrangements locaux des ions Ba^{2+} (présents dans les tunnels) autour des ions Al^{3+}.

Irradiation électronique externe de la hollandite

Pour simuler les irradiations β dues à la décroissance du césium radioactif (auto-irradiation), des échantillons de hollandite ont été irradiés par des électrons d'énergie comprise entre 1 et 2,5 MeV (accélérateur de Van de Graaff du Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique) pour des fluences de 8,1 10^{17} à 1,4 10^{19} cm^{-2} correspondant au maximum à 30 ans de stockage lorsqu'une hollandite est chargée à 5% massiques en Cs_2O. De très faibles modifications macroscopiques ont été observées (DRX, microscopique électronique, Raman). Par contre, la RPE a révélé des changements significatifs d'environnements locaux d'une fraction des ions titane de la structure (Fig. 11b). Notamment, pour la composition $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$, deux types de centres à électrons (ions Ti^{3+}) et des centres à trous (de type O_2^-) ont été mis en évidence, en accord avec sa structure électronique (Fig. 11a) calculée par une méthode semi-empirique de Hückel étendue[45].

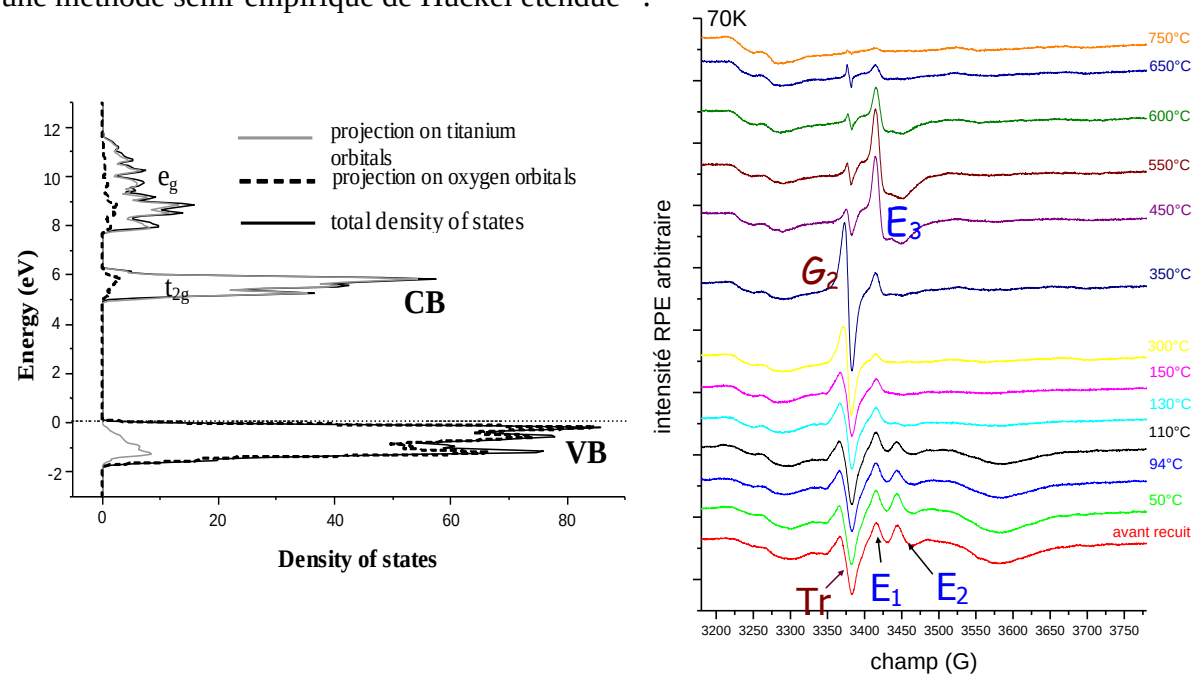


Figure 11. a. (gauche) Structure de bande autour du gap de la hollandite de composition $BaAl_2Ti_6O_{16}$ représentant l'énergie des états en fonction de leur densité totale ou de leur densité projetée sur les atomes d'oxygène ou sur les atomes de titane (CB: bande de conduction; VB: bande de valence). **b.** (droite) Evolution des spectres RPE d'un échantillon de hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ irradié à 1 MeV et une fluence de 1,4.10^{19} cm^{-2} (traitements isochrones de 15 min aux températures indiquées, enregistrements des spectres RPE à 70K). Ainsi ont été mis en évidence après irradiation (avant recuit, spectre rouge): des centres à trou électronique correspondant à des ions superoxydes O_2^- (signal T_r) et 2 centres à électrons attribués à des ions Ti^{3+} (le premier serait un ion Ti^{3+} en coordinence 5, présentant une lacune d'oxygène dans sa sphère de coordination (signal E_1), tandis que le second serait un ion Ti^{3+} en coordinence 6 dont l'environnement serait enrichi en baryum (signal E_2)). Par recuits thermiques des échantillons irradiés, les défauts précédents ont évolué et sont observés de nouveaux défauts: des ions Ti^{3+} de type titanyl (signal E_3), correspondant à des ions Ti^{3+} en coordinence 5 présentant une liaison courte de type Ti=O et des agrégats d'espèces oxygénées qui ont été attribués à des ions O_2^{2-} et O_2^- (signal G_2).

Certains de ces centres résultent de l'énergie déposée par les électrons (formations de paires électron-trou et piégeage par les ions Ti^{4+} et O^{2-}) et d'autres de déplacements atomiques (Ba, O). La stabilité thermique de ces défauts a été évaluée par RPE, suite à des traitements isochrones à différentes températures après irradiation pour rendre compte de la température

[45] V. Aubin-Chevaldonnet, et al. *C. R. Chimie* 12 (2009) 1079.

élevée de la matrice au début du confinement (due à la radioactivité de ^{137}Cs surtout). La nature des défauts paramagnétiques induits par irradiation électronique et formés au cours des recuits isochrones (correspondants aux signaux appelés T_r, E_1, E_2, E_3 et G_2 indiqués dans la Fig. 11b) a pu être précisée[46] et un mécanisme de création de ces défauts et de leur évolution thermique a été proposé[47] (Fig. 12b,c).

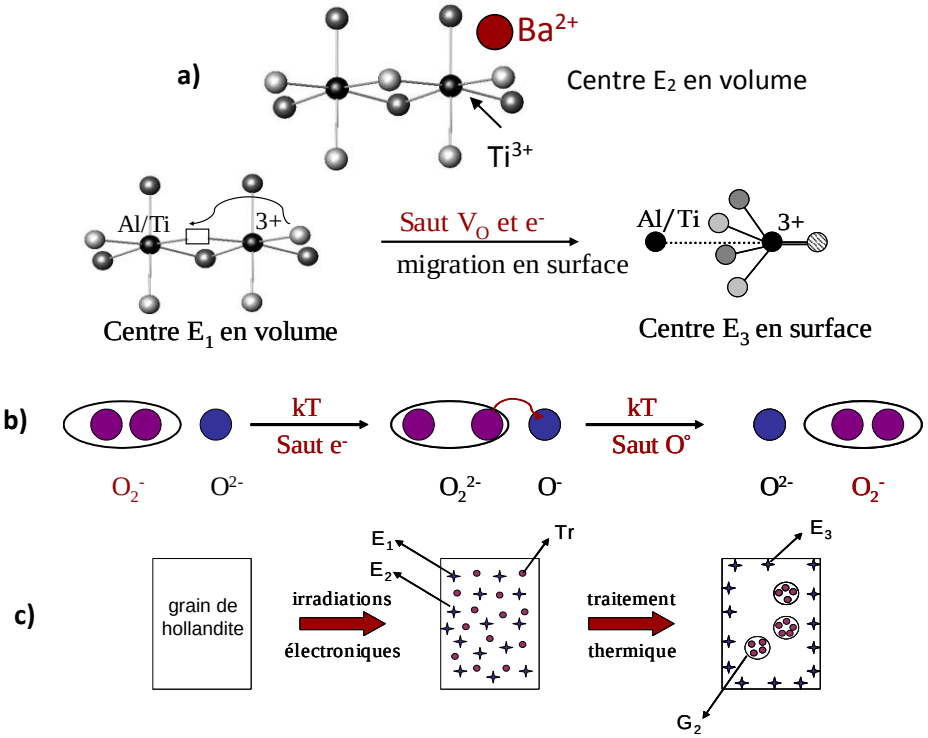


Figure 12. (a) Structure des centres E_1 et E_2 formés dans le volume des grains de hollandite $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$ lors de l'irradiation électronique. Le mécanisme de formation des centres E_3 (en surface) lors des recuits, par migration simultanée vers la surface des lacunes d'oxygène (V_O) et des électrons est présenté. (b) Mécanisme proposé pour la diffusion des centres à trous électroniques (ions superoxyde O_2^-) lors des recuits conduisant à des agrégats (centres G2). (c) Effet des irradiations électroniques suivi de recuits sur un grain de hollandite de la céramique $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$.

Comportement de la hollandite sous irradiation au cours du stockage

L'ensemble des résultats qui ont été obtenus au cours de cette étude a montré que la hollandite était un matériau globalement résistant aux irradiations électroniques, tant au niveau de sa structure et de la faible concentration en défauts ponctuels induits que de ses propriétés de durabilité chimique[48]. Les irradiations externes aux électrons ont uniquement induit des modifications de l'environnement local des cations du squelette (Al^{3+}, Ti^{4+}), résultant d'une augmentation du désordre dans les tunnels, associée à des déplacements d'ions baryum et à la formation de lacunes d'oxygène. La RPE a mis en évidence les défauts ponctuels relatifs à ces modifications autour du titane. Des espèces oxygénées de type O_2^- sont également formées. Ces défauts sont relativement stables dans le temps et en température. De plus, leur recuit thermique engendre la création d'autres défauts correspondant à des ions Ti^{3+} de surface et des agrégats d'oxygène. L'apparition de ces centres indique une séparation des centres à électron et des centres à trou électronique, ce qui suggère qu'à terme ces défauts pourront s'accumuler au lieu de se recombiner, pouvant alors engendrer des modifications plus importantes du matériau. Cependant ces irradiations électroniques externes ne simulent que l'effet des particules β

[46] V. Aubin-Chevaldonnet et al. *J. Phys. Condens. Matter*. 18 (2006) 4007; V. Aubin-Chevaldonnet et al. *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 083504-1-14

[47] V. Aubin-Chevaldonnet et al. *J. Appl. Phys.* 111, 083504 (2012)

[48] Des tests de lixiviation (eau renouveleé, T=100°C) réalisés sur des échantillons de hollandite $BaCs_{0,28}Fe_{0,82}Al_{1,46}Ti_{5,72}O_{16}$ irradiés et non irradiés n'ont pas mis en évidence de différences entre les deux.

émises par le césium radioactif le long de leur parcours à travers les échantillons de hollandite. Par conséquent, l'absorption des particules β au sein de la matrice et la transmutation du césium en baryum ne sont pas reproduites lors de ces irradiations externes. Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de réaliser des irradiations directement à haute température (300°C) pour déterminer si des défauts de type agrégats d'oxygène sont également formés en se plaçant dans des conditions plus proches de la réalité au début du stockage. Malheureusement cela ne nous a pas été possible lors de nos travaux d'irradiation.

Bilan des études réalisées sur la hollandite

Ces travaux réalisés durant la période 2001-2005 concernaient la synthèse et le comportement sous irradiation électronique externe (simulant les radiations β) de la hollandite en tant que matrice céramique monophasée de confinement spécifique pour le césium. Ils ont fait l'objet d'une collaboration avec le CEA dans le cadre d'une thèse (V. Aubin-Chevaldonnet) dont j'étais l'un des encadrants.

Les différents résultats obtenus au cours de ces travaux ont montré :
- l'importance de la nature des éléments (Fe^{3+} notamment) rentrant dans la composition du squelette de la structure cristalline sur la facilité d'accueil des cations Cs^{+} dans les tunnels,
- que la hollandite était globalement résistante aux irradiations électroniques simulant les rayonnements β émises par le césium. La spectroscopie RPE a été particulièrement efficace pour suivre la formation des défauts paramagnétiques primaires produits sous irradiation (Ti^{3+} et O_2^{-}) et leur stabilité thermique. Un mécanisme d'évolution en fonction de la température a été proposé conduisant à de nouveaux défauts (secondaires) relativement stables. Cependant, afin de confirmer cette évolution probable des défauts primaires, des études complémentaires d'irradiation directement à haute température (300°C, température au début du stockage) seraient nécessaires.

Suite à l'arrêt des études sur les matrices spécifiques de conditionnement (choix du confinement de l'ensemble des radionucléides présents dans les déchets - et donc du césium - dans une matrice vitreuse), ces travaux sur la hollandite n'ont pas été poursuivis.

Les travaux réalisés dans cette étude, riches en résultats originaux, ont fait l'objet de 10 publications[49] et 7 communications.

[49] N. Nguyen et al. *Hyperfine Interact.* 166 (2005) 489 ; V. Aubin-Chevaldonnet et al. *J. Phys. Condens. Matter*. 18 (2006) 4007; V. Aubin-Chevaldonnet et al. *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 137; V. Aubin-Chevaldonnet et al. *Z. Krist.* 222 (2007) 383; V. Aubin-Chevaldonnet et al. *Solid State Ionics* 178 (2007) 1274; V. Aubin-Chevaldonnet, et al. *C. R. Chimie* 12 (2009) 1079 ; V. Aubin-Chevaldonnet et al. *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 083504-1-14; V. Aubin et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 807 (2003) 315 ; V. Aubin et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 792 (2004) 61 ; D. Caurant, *Optics Spectrosc.* 116 (2014) 667.

3.2.2.3. La zirconolite, une matrice céramique pour confiner les actinides mineurs

Les travaux présentés ici sur la céramique zirconolite font partie intégrante des études plus approfondies réalisées sur les matrices vitrocéramiques à base de zirconolite développées pour le confinement spécifique des actinides mineurs. Celles-ci seront largement développées dans la section suivante (§3.2.2.4). Ces travaux réalisés de 1998 à 2003 ont fait l'objet d'une thèse (P. Loiseau) que j'ai co-encadrée et ont constitué à la fois le démarrage de mes activités sur les matrices de confinement et de ma collaboration avec le CEA de Marcoule.

Le problème des actinides mineurs. But de l'étude

Les actinides mineurs (Np, Am et Cm) bien que présents en faibles quantités dans les déchets (Fig. 4a) représentent cependant la contribution la plus importante à la radiotoxicité de l'ensemble des déchets - après extraction du plutonium - au-delà de 500 ans (Fig. 5). Le développement de matrices de confinement spécifiques hautement durables pour ces radionucléides, une fois séparés de l'ensemble des déchets, est donc apparu comme un axe de recherche (alternative à la transmutation, Fig. 9) très important dans le cadre de la loi française de 1991 ainsi que dans le cadre des nombreuses études menées à travers le monde sur le confinement de déchets riches en actinides ou en plutonium d'origine militaire. Différents types de matrices de confinement (céramiques, verres et vitrocéramiques) avaient été envisagées à cet effet. Sont présentés ici les résultats de nos études concernant les céramiques de type zirconolite, dans la section suivante sera largement développé le cas des vitrocéramiques à base de zirconolite. A la différence des travaux approfondis présentés plus haut sur la matrice hollandite, le but des travaux menés au laboratoire sur la céramique zirconolite n'était pas de réaliser une étude aussi approfondie sur ses caractéristiques structurales et sur ses propriétés, mais essentiellement d'étudier l'incorporation des terres rares (simulants inactifs des actinides)[50] dans sa structure, au moyen de différentes techniques spectroscopiques afin de servir de référence à l'étude des cristaux de zirconolite formés au sein des matrices vitrocéramiques.

La zirconolite pour confiner les actinides mineurs

La zirconolite (de formule nominale $CaZrTi_2O_7$) est une phase bien connue pour ses performances de confinement (existence d'analogues naturels et nombreux travaux réalisés sur les céramiques polyphasées Synroc contenant de la zirconolite comme phase d'accueil des actinides et des lanthanides). Outre ces bonnes capacités d'accueil mises en évidence par l'étude d'échantillons naturels, la zirconolite est caractérisée par une excellente durabilité chimique[51] (Fig. 13). La zirconolite est également caractérisée par une bonne stabilité à l'auto-irradiation. L'accumulation des défauts créés par les noyaux de recul[52] α produit cependant une

[50] L'extension spatiale des orbitales 5f des actinides par rapport aux orbitales 6s et 6p est supérieure à celle des orbitales 4f des lanthanides par rapport aux orbitales 5s et 5p. Parallèlement, les orbitales 5f sont moins profondes et plus proches en énergie des orbitales 6d et 7s que les orbitales 4f des orbitales 5d et 6s. Ces deux propriétés se traduisent par une contribution covalente des orbitales f en général plus importante dans le cas des actinides : les électrons 5f sont plus sensibles à leur environnement et moins localisés que les électrons 4f. Comme les électrons 5f sont plus disponibles pour les liaisons, ils fournissent plus facilement des électrons liants et ces éléments peuvent adopter à l'état solide des degrés d'oxydation nettement plus élevés que les lanthanides. Cependant, lorsque la charge nucléaire des actinides (et donc leur numéro atomique) augmente, le comportement des orbitales 5f tend à se rapprocher de celui des orbitales 4f des lanthanides (sous-série des actinides à partir de l'américium), les électrons 5f perdent alors leur caractère liant. Ainsi à partir de l'américium, les actinides adoptent un comportement proche de celui des lanthanides trivalents.

[51] G. Leturcq et al. *Appl. Geochem*. 20 (2005) 899.

[52] Une désintégration α génère une particule α ($^4_2He^{2+}$) et un noyau de recul dans la direction opposée à la particule α. La particule α d'énergie comprise entre 4,5 et 6 MeV emporte avec elle environ 98 % de l'énergie

amorphisation de la structure et un gonflement maximal du matériau de l'ordre de 6 %[53]. Cette amorphisation ne s'accompagne toutefois pas d'une dégradation importante de sa durabilité chimique (baisse d'un facteur 10 environ)[54]. Notons que l'étude d'échantillons de zirconolite naturelle métamicte (i.e. devenue amorphe par auto-irradiation) vieille de 550 millions d'années n'a pas montré de signes d'altération géochimique significatifs bien qu'elle ait survécu à la destruction complète de la roche hôte[55], ce qui confirme la bonne durabilité chimique de cette phase et justifie son choix comme matrice de confinement pour actinides.

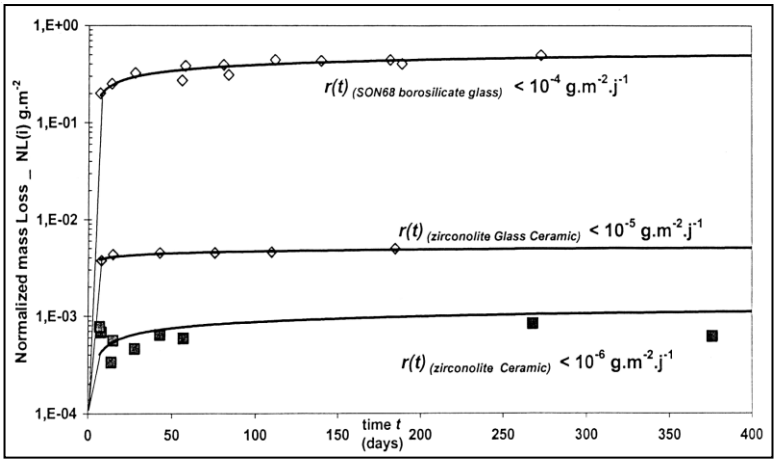


Figure 13. Pertes de masse normalisées et vitesse d'altération d'un verre borosilicaté, d'une vitrocéramique à base de zirconolite et d'une zirconolite céramique. Simulation des conditions d'altération à long terme : système fermé à 90°C à fort rapport surface d'échantillon/volume de solution (G. Leturcq, T. Advocat, P. J. McGlinn, K. P. Hart, Atalante 2000, International congress on the back-end of the fuel cycle, Avignon (2000)).

L'incorporation des lanthanides et du thorium comme simulants des actinides mineurs

La zirconolite $CaZrTi_2O_7$ est constituée d'une succession de couches de polyèdres de titane (TiO_6 et TiO_5) et de couches de polyèdres de calcium et de zirconium (Fig. 14). Dans le cas où la structure est parfaitement ordonnée, les sites occupés par les ions Ca^{2+} et Zr^{4+} sont bien distincts (coordinence 8 et 7 respectivement). Signalons que des écarts à la stœchiométrie sont envisageables ($CaZr_xTi_{3-x}O_7$) et qu'il est possible d'avoir une occupation partielle des sites du titane par le zirconium ou l'inverse. Les ions lanthanides et actinides sont préférentiellement incorporés dans les sites du calcium (les plus volumineux de la structure) mais dans ce cas une compensation de charges est nécessaire. Ainsi dans le cas des ions Nd^{3+} simulant les actinides mineurs[56], l'aluminium peut jouer un rôle de compensateur de charge dans les sites du titane suivant le schéma: $(Ca_{1-x}Nd_x)Zr(Ti_{2-x}Al_x)O_7$ (substitution couplée (Nd^{3+}, Al^{3+})). Notons que c'est effectivement ce schéma de compensation de charges et d'incorporation qui intervient

issue de la désintégration. La plus grande part de cette énergie est dissipée selon des processus inélastiques d'ionisation et d'excitation électronique le long de son parcours (10-20 µm). Cette particule est également responsable de quelques centaines de déplacements atomiques en fin de parcours. Le noyau de recul, beaucoup moins énergétique (70 - 100 keV), est néanmoins responsable de la majorité des dommages. La plus grande part de son énergie est dissipée par collision élastique avec les atomes environnants en un temps très court (10^{-11}s). Il est ainsi à l'origine d'environ 90 % des déplacements atomiques occasionnés lors d'une désintégration α, soit entre 1000 et 2000. Ces déplacements sont créés en cascade (séquence de collisions) à partir du noyau de recul sur une distance très courte limitée à quelques dizaines de nanomètres. L'accumulation des dommages produits par les noyaux de recul crée des zones amorphes au sein d'un matériau cristallin qui génèrent des contraintes (la densité de l'amorphe étant inférieure) pouvant conduire au gonflement et à la fracturation de la matrice.

[53] X. Deschanels et al. *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 184.

[54] W.J. Weber et al. *J. Nucl. Mater.* 138 (1986) 196.

[55] G.R. Lumpkin et al. *J. Mater. Res.* 1 (1986) 564.

[56] L'ion néodyme Nd^{3+}, dont la taille (0,98Å CN6, 1,11Å CN8) est proche de celle des actinides mineurs trivalents (Am^{3+}, Cm^{3+}) (Am^{3+}: 0,97Å CN6, 1,08Å CN8) est couramment considéré comme un bon simulant de leur comportement.

principalement au sein des cristaux de zirconolite dans nos vitrocéramiques (§3.2.2.4). Notre étude a essentiellement porté sur ce type de compensation de charges. Pour x ≤ 0,6 un affinement structural par la méthode de Rietveld a bien montré que le néodyme s'incorporait majoritairement dans le site du calcium[57] - ce qui a aussi été confirmé par spectroscopie d'absorption optique (spectre 2, Fig. 15a) - et que l'aluminium s'incorporait majoritairement dans le site dédoublé du titane (celui en coordinence 5, Fig. 14). Il s'agit du site du titane le plus proche de celui du calcium et donc le plus efficace pour compenser la charge +3 du néodyme dans ce site.

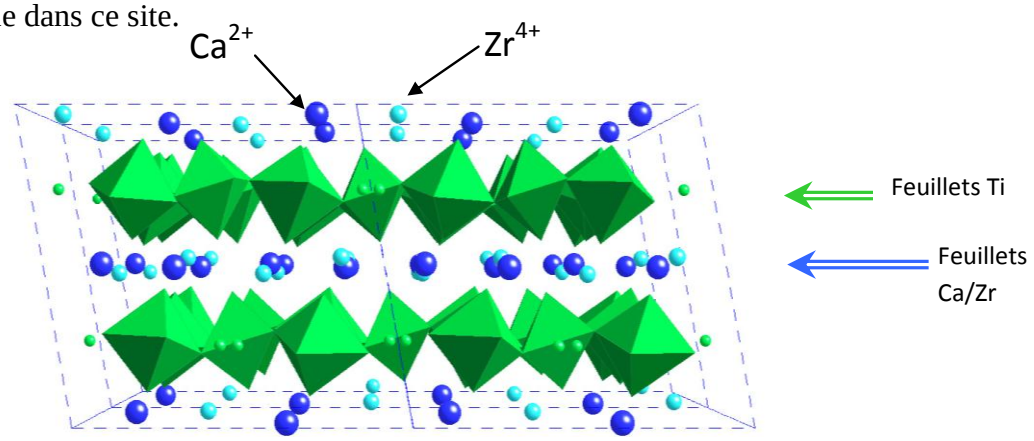


Figure 14. Structure de la zirconolite $CaZrTi_2O_7$ montrant les couches d'octaèdres TiO_6 (en vert) et les rangées d'ions Ca^{2+} (bleu foncé) et Zr^{4+} (bleu clair). Les atomes verts isolés correspondent aux sites dédoublés TiO_5 situés dans le même feuillet que les octaèdres TiO_6.

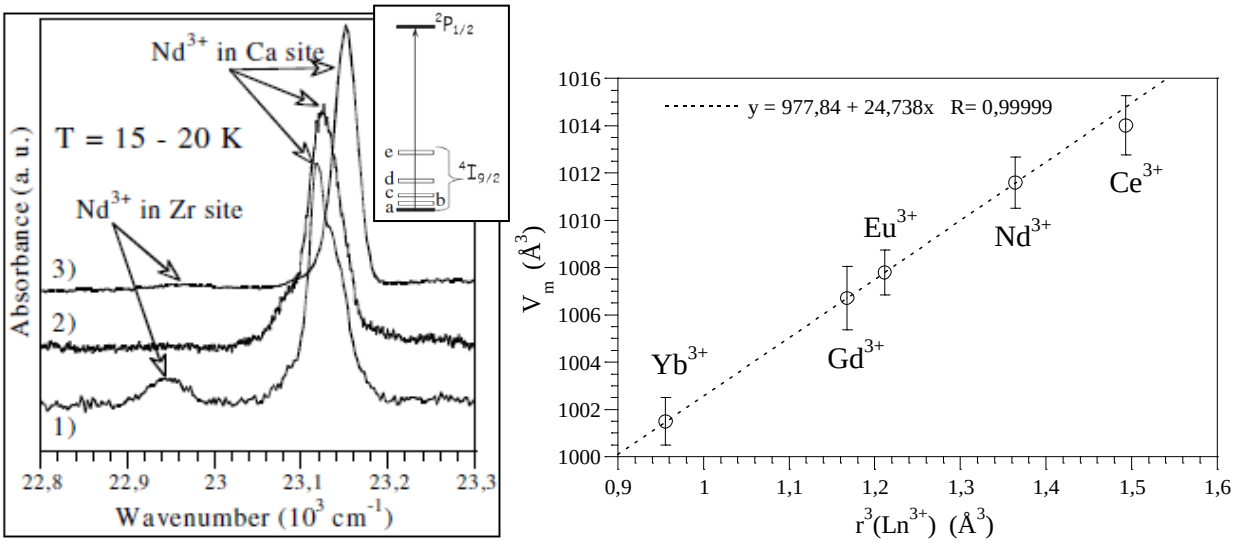


Figure 15. **a.** (gauche) Spectres d'absorption optique des ions Nd^{3+} (transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) enregistrés à basse température[58] des céramiques 1) $Ca_{0.95}Nd_{0.10}Zr_{0.95}Ti_2O_7$, 2) $Ca_{0.7}Nd_{0.3}ZrTi_{1.7}Al_{0.3}O_7$ 3) $Ca_{0.3}Nd_{0.7}ZrTi_{1.3}Al_{0.7}O_7$. La céramique 1) correspond à une zirconolite sans Al où les ions Nd^{3+} sont présents à la fois dans les sites Ca^{2+} et Zr^{4+}. Pour la céramique 2) on ne détecte pas la présence d'ions Nd^{3+} dans le site Zr. Un schéma est donné à droite des spectres montrant la transition optique d'absorption du niveau Stark $^4I_{9/2}$ de base de Nd^{3+} vers le niveau excité $^2P_{1/2}$ non dégénéré : à basse température il y a une seule transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ par type de site.. **b.** (droite) Variation du volume de maille de la zirconolite en fonction de la nature de la terre rare TR incorporée ($Ca_{0,75}TR_{0,25}ZrTi_{1,75}Al_{0,25}O_7$).

Nous avons également synthétisé des céramiques zirconolite $Ca_{0.75}TR_{0.25}ZrTi_{1.75}Al_{0.25}O_7$ (avec TR = Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) et $Ca_{0.9}Th_{0.1}ZrTi_{1.8}Al_{0.2}O_7$ afin d'une part de confirmer la capacité d'incorporation de cette phase vis-à-vis de nombreux lanthanides et d'un actinide (thorium), et d'autre part de disposer d'échantillons étalons pour servir de référence lors des études de diffraction X et des études spectroscopiques (absorption et fluorescence optique, RPE) sur les

[57] P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 757 (2003) 243.
[58] A basse température il y a une seule transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ par type de site.

vitrocéramiques correspondantes. Pour TR = Ce, Eu, Gd et Yb la céramique obtenue est de la zirconolite monophasée et on observe une évolution quasi-linéaire (Fig. 15b) du volume de maille en fonction de la taille de la terre rare incorporée. L'incorporation de thorium conduit également à l'obtention de zirconolite monophasée. Ces différents résultats confirment bien la souplesse de la structure zirconolite qui permet d'accueillir des terres rares de rayons ioniques très différents ainsi qu'un actinide (Th) au moyen du compensateur de charge Al^{3+}. Par ailleurs, nous avons mené une étude approfondie[59] sur la structure et l'incorporation du néodyme dans la zirconolite au hafnium de formule $Ca_{1-x}Nd_xHfTi_{2-x}Al_xO_7$ (le hafnium substituant ici totalement le zirconium est très intéressant du fait de sa section de capture neutronique élevée permettant d'éviter les problèmes de criticité dans le cas de l'immobilisation d'actinides fissiles (^{239}Pu)). Il est apparu que le remplacement total de Zr par Hf dans la zirconolite céramique n'a que peu d'effet sur sa structure et sur l'environnement des ions Nd^{3+}.
Une étude de l'effet d'irradiations externes avec des ions lourds (Pb^{3+} d'énergie 510 keV proche de celle des noyaux de recul) visant à simuler l'auto-irradiation α a été réalisée sur la zirconolite $Ca_{0.8}Nd_{0.2}ZrTi_{1.8}Al_{0.2}O_7$ et l'évolution de l'environnement des ions Nd^{3+} a été suivie par EXAFS (incidence rasante). Malgré l'amorphisation totale de la couche de surface, on a constaté que l'ordre local autour du néodyme est assez bien conservé, seul un accroissement du désordre structural (distance Nd-O) est mis en évidence. En revanche l'ordre à moyenne distance est plus perturbé suite aux irradiations (disparition de la deuxième sphère de coordination de Nd).

Bilan des études réalisées sur la zirconolite

Ces travaux réalisés entre 1998 et 2003 concernaient la zirconolite à la fois en tant que matrice céramique monophasée de confinement spécifique des actinides mineurs et en tant que phase cristalline constitutive d'une vitrocéramique destinée à accueillir ces mêmes actinides. Ils ont fait l'objet d'une partie d'un travail de thèse (P. Loiseau) dont j'étais l'encadrant principal et d'une collaboration avec le CEA de Marcoule.

L'objectif de ces travaux était principalement de synthétiser et de caractériser la structure de céramiques de type zirconolite renfermant des terres rares (telle que Nd) comme simulant des actinides, suivant le schéma d'incorporation $(Ca_{1-x}Nd_x)Zr(Ti_{2-x}Al_x)O_7$ ($x \leq 0,6$), l'aluminium servant ici de compensateur de charge. Par DRX (affinement Rietveld) et absorption optique, il a été montré que l'ion Nd^{3+} s'incorporait préférentiellement dans le site du calcium (et non dans le site du zirconium) et que l'aluminium rentrait en substitution dans le site du titane le plus proche du néodyme. Le remplacement de Nd par d'autres terres rares (Ce, Eu, Gd, Yb) et même par un actinide naturel (Th) a conduit dans tous les cas, comme pour Nd, à une céramique monophasée. Cela confirme l'efficacité de cette phase pour accueillir un spectre de déchets (terres rares et actinides). Par ailleurs, la possibilité de substituer Zr par Hf (piège neutronique) justifie l'intérêt de cette matrice pour confiner des actinides fissiles tels que le plutonium.
Ces travaux ont conduit à 2 publications[60].

[59] D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 407 (2010) 88.
[60] P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 757 (2003) 243; D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 407 (2010) 88.

3.2.2.4. Les matrices vitrocéramiques

Des vitrocéramiques en général et de celles pour confiner des déchets en particulier

Les vitrocéramiques sont des matériaux polycristallins généralement obtenus par cristallisation contrôlée d'un verre de composition appropriée (appelé verre parent). Le processus de cristallisation, qui peut être décomposé en une étape de nucléation (le plus souvent à une température proche de la température de transition vitreuse du verre parent, Fig. 16a,b) et une étape de croissance (à plus haute température), aboutit à la formation dans le cœur du matériau de cristaux dont la taille est typiquement d'ordre micrométrique. Ces cristaux sont au final enrobés dans une matrice vitreuse résiduelle. Le procédé de vitrocéramisation est donc un peu plus complexe que celui de la vitrification dans la mesure où il nécessite une ou plusieurs étapes supplémentaires de traitement thermique. Suivant la composition du verre parent et sa tendance à la nucléation, plusieurs schémas de traitement thermique (comprenant la fusion du verre) sont possibles (Fig. 16). Le meilleur choix dépend en grande partie des positions relatives (recouvrement) des courbes des vitesses de nucléation I et de croissance u du verre parent (Fig. 16a,c) et des contraintes et coûts industriels (le réchauffage du verre après formage pour induire sa cristallisation contrôlée peut conduire à des surcoûts importants).

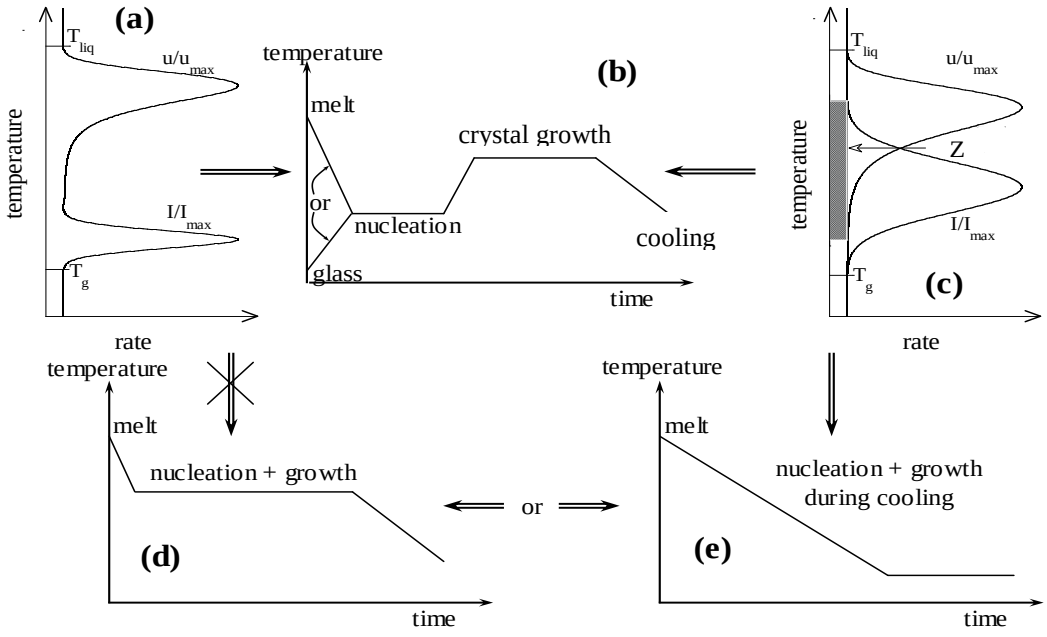


Figure 6. Représentation schématique des courbes de nucléation I et de croissance u dans le liquide surfondu (a,c). u_{max} et I_{max} correspondent aux maxima de ces courbes. Au-dessus de la température de liquidus (T_{liq}), la fonte est thermodynamiquement stable (u = I = 0). En dessous de la température de transition vitreuse (T_g), le liquide surfondu n'est pas stable mais devient très visqueux ($\eta > 10^{13}$-10^{14} dPa.s) et se transforme en verre. Lorsque $T<T_g$, les vitesses I et u sont généralement considérées comme négligeable (u = I = 0). Ainsi, la nucléation et la croissance cristalline ne peuvent avoir lieu que dans le liquide surfondu (i.e. entre T_g et T_{liq}). Pour des raisons thermodynamiques, la position du maximum I_{max} de la courbe de nucléation est située sous celle du maximum u_{max} de la courbe de croissance. Dans (a) et (c) sont envisagés deux possibilités, avec soit des courbes I et u bien séparées (a) ou avec l'existence d'un domaine de température où des cristaux peuvent simultanément nucléer et croître (zone hachurée Z dans (c)). Dans le cas (a), des vitrocéramiques peuvent être seulement préparées suivant le traitement présenté dans (b) : dans ce cas les traitements de nucléation et de croissance peuvent être réalisés successivement aux températures correspondant à I_{max} et u_{max} respectivement. En revanche dans le cas (c), des vitrocéramiques peuvent être préparées suivant les traitements thermiques (b, d ou e). (D. Caurant et al. *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes,* Nova Science Publishers (2009)).

Dans le monde verrier traditionnel, pour préparer une vitrocéramique on fabrique d'abord un objet en verre par fusion + formage + trempe avant de le réchauffer ($T > T_g$) pour induire la nucléation et la croissance d'une ou plusieurs phases cristallines dans la masse du verre (Fig. 16b). Dans le cas des déchets industriels non nucléaires (cendres d'incinération, cendres de centrales au charbon, scories, boues d'épuration…), c'est plutôt un refroidissement contrôlé de la fonte (Fig. 16d,e) qui est envisagé (car moins couteux que le procédé de la Fig. 16b qui implique un réchauffage), pour fabriquer des matériaux valorisables industriellement dans lesquels des espèces toxiques (métaux lourds) sont inertés.
Dans le cas des déchets nucléaires, à notre connaissance il n'existe pas pour l'instant de production de matrices vitrocéramiques de confinement suivant un procédé contrôlé de nucléation et croissance à partir de verre préalablement coulé et figé. En revanche, suivant la tendance actuelle qui peut tolérer dans certains cas[61] la formation de phases cristallines au cours du refroidissement du liquide surfondu après coulée, une proportion significative de cristaux peut être présente dans la masse du verre. C'est le cas par exemple de la vitrification des déchets UMo en France (Fig. 57). Des études menées aux Etats-Unis pour immobiliser de fortes proportions de déchets (~ 45 % massiques) issus du recyclage vont aussi dans ce sens[62].
A la différence des matrices de stockage vitreuses et céramiques pour déchets hautement radioactifs qui ont conduit à de très nombreuses études, les études portant sur des matrices vitrocéramiques obtenues par traitement thermique de verres contenant des déchets sont bien plus limitées[63]. Historiquement (années 1970), la motivation des premiers travaux sur les vitrocéramiques de confinement était seulement de tenter d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des verres de confinement borosilicatés[64]. Par la suite (années 1980), des travaux plus complets ont été menés sur des matrices vitrocéramiques à base de cristaux de titanite $CaTiSiO_5$ dispersés au sein d'une matrice vitreuse aluminosilicatée, ces matrices étant destinées à confiner des déchets nucléaires non séparés[65]. Le choix de la titanite comme phase cristalline était motivée par le fait que d'une part cette phase était capable d'accueillir des actinides dans sa structure et qu'il existait des analogues naturels métamictes ayant mis en évidence l'excellente durabilité de cette phase en dépit de son amorphisation sous auto-irradiation. A la différence de l'ensemble de ces études menées depuis les années 1970 qui concernaient des matrices de confinement non spécifiques (déchets non séparés), celles que nous avons menées à partir de 1998 sur les vitrocéramiques de type zirconolite (puis ultérieurement sur des vitrocéramiques de type apatite) pour immobiliser spécifiquement les actinides mineurs sont à notre connaissance les premières études réalisées dans ce but. Depuis cette date, d'autres équipes, notamment à l'étranger (Iran, Chine, Royaume-Uni, Canada, Etats-Unis), ont développé des matrices vitrocéramiques à base de zirconolite en se basant sur nos travaux mais en adaptant la composition de leur matrice en fonction de leur problématique et de la nature de leurs déchets[66].

Des vitrocéramiques pour confiner spécifiquement certains radionucléides : le principe du double confinement

[61] Il faut cependant que la présence de ces phases ne nuise en rien à la capacité globale de la matrice à confiner la radioactivité (phases durables chimiquement et n'induisant pas une multifracturation de la matrice au cours du temps sous l'effet de l'auto-irradiation).
[62] J.V. Crum et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1297.
[63] P.J. Hayward, *Glass-ceramics* in Radioactive waste forms for the future (Eds. W. Lutze et R. C. Ewing, Elsevier Science Publishers 1988) 427; D. Caurant, *Glass-ceramics for waste immobilization* in *From glass to crystal. Nucleation, growth and phase separation: from research to applications*, EDP Sciences (2017) 491; G. D. Rawlings et al. *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 733; J.S. McCloy et al. *MRS Bull.* 42 (2017) 233.
[64] A.K. Dé et al. *Ceram. Bull.* 55 (1976) 500.
[65] P.J. Hayward, *Glass Technol.* 29 (1988) 122.
[66] M. Mahmoudysepehr et al. *J. Amer. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1540 ; X. Wang et al. *Ceram. Int.* (2017) 534 ; L. Wu et al. *J. Nucl. Mater.* 498 (2018) 241; E. Maddrell et al. *J. Nucl. Mater.* 456 (2015) 461 ; E. Paknahad et al. *Solid State Sci.* 74 (2017) 109 ; Y. Zhang et al. *J. Nucl. Mater.* 490 (2017) 238.

Les matrices vitrocéramiques présentent des avantages notables en ce qui concerne le stockage des déchets de haute activité par rapport aux céramiques et aux matrices purement vitreuses. Comme on l'a vu plus haut, les verres présentent la méthode de préparation la plus simple (fusion + trempe, Fig. 7), avec cependant une capacité d'accueil limitée pour certains déchets (cas des cations à force de champ élevée par exemple). En revanche, certaines matrices céramiques (titanates et zirconates telle que la zirconolite) présentent une plus grande capacité d'accueil vis à vis des actinides mineurs et de leurs simulants (lanthanides) et une bien meilleure tenue à la lixiviation que les verres (Fig. 13). Toutefois, les méthodes de préparation envisagées pour les matrices céramiques sont généralement assez lourdes en environnement nucléarisé (broyage, pressage, frittage) et des phases parasites, cristallines ou vitreuses, de faible durabilité chimique peuvent se former. La recherche de vitrocéramiques (à base de zirconolite ou d'apatite pour ce qui nous concerne) pour confiner les actinides qui permettrait de bénéficier à la fois de la technologie verrière (élaboration d'un verre parent) et des propriétés supérieures des phases cristallines de confinement (capacité d'accueil, durabilité) apparaît donc particulièrement intéressante. Dans le cas idéal où après traitement de dévitrification partielle, les actinides seraient préférentiellement confinés dans la phase cristalline formée au sein du verre résiduel, ces derniers bénéficieraient d'une double barrière de confinement, constituée d'une part par la phase cristalline d'accueil et d'autre part par la phase vitreuse résiduelle servant de matrice d'encapsulation à l'ensemble des cristaux (Fig. 17).

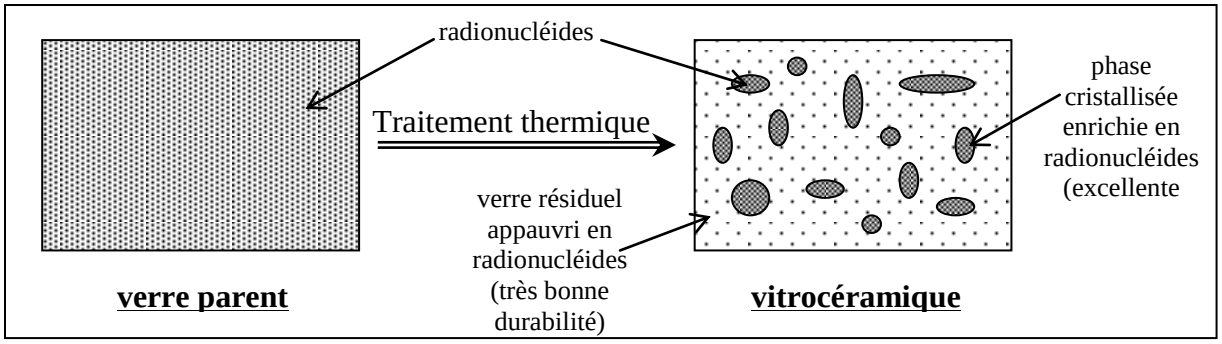


Figure 17. Principe du confinement des radionucléides dans une matrice vitrocéramique.

Le partage de l'espèce à confiner (actinides simulés par des lanthanides) entre phase vitreuse et phase cristalline est un des points auquel nous nous sommes particulièrement intéressés dans le cadre de nos travaux (suivi de l'incorporation au sein des cristaux de zirconolite et d'apatite)[67]. Signalons également qu'un autre avantage important des vitrocéramiques de confinement par rapport aux céramiques est de pouvoir " encaisser ", par l'intermédiaire de la phase vitreuse résiduelle, les fluctuations éventuelles de compositions des solutions de déchets d'actinides mineurs provenant de la mise en œuvre de méthodes séparatives plus ou moins efficaces (présence d'impuretés non solubles dans les cristaux). Il est important de souligner que si la phase cristalline est sujette à un gonflement important sous auto-irradiation α, il sera impératif d'élaborer la vitrocéramique avec une faible taille de cristaux afin de mieux réduire les contraintes locales dans le verre résiduel autour des cristaux (§3.2.2.6, Figs. 34 et 35).

3.2.2.5. Les matrices vitrocéramiques à base de zirconolite

Contexte et objectifs de l'étude

[67] Concernant la durabilité chimique des vitrocéramiques de confinement, le relâchement des radionucléides va dépendre d'une part de la manière dont ceux-ci se répartissent entre la phase cristalline et la phase vitreuse résiduelle et d'autre part des durabilités chimiques respectives de chacune de ces deux phases, sachant qu'en général la durabilité chimique de la vitrocéramique est limitée par celle du verre résiduel qui percole à travers la microstructure du matériau (c'est lui qui « pilote » l'altération).

Notre étude sur les vitrocéramiques à base de zirconolite pour confiner spécifiquement les actinides mineurs a démarré en 1998 et a fait l'objet d'une collaboration avec le CEA de Marcoule dans le cadre d'une thèse (P. Loiseau) soutenue en 2001 pour laquelle j'étais l'encadrant principal. Ces travaux qui se sont poursuivis jusqu'en 2007, en particulier en ce qui concerne l'aspect structural, comprenaient aussi l'étude de la céramique zirconolite présentée plus haut (§3.2.2.3). Ils ont constitué ma première implication dans le domaine des matrices de confinement et m'ont permis de me réinvestir dans l'étude des verres et de leur cristallisation que je n'avais pas reprise depuis mon entrée au CNRS en 1993.
Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à des vitrocéramiques obtenues par traitement thermique (nucléation + croissance) de verres du système SiO_2-Al_2O_3-CaO-TiO_2-ZrO_2-Nd_2O_3 (l'ion Nd^{3+} simule ici les actinides mineurs). Il est intéressant de préciser que le type de composition que nous avons étudié[68] est relativement proche de la composition eutectique riche en silice du ternaire SiO_2-Al_2O_3-CaO à laquelle a été rajouté ZrO_2 + TiO_2 (pour conduire à la zirconolite) et Nd_2O_3 (Fig. 18).

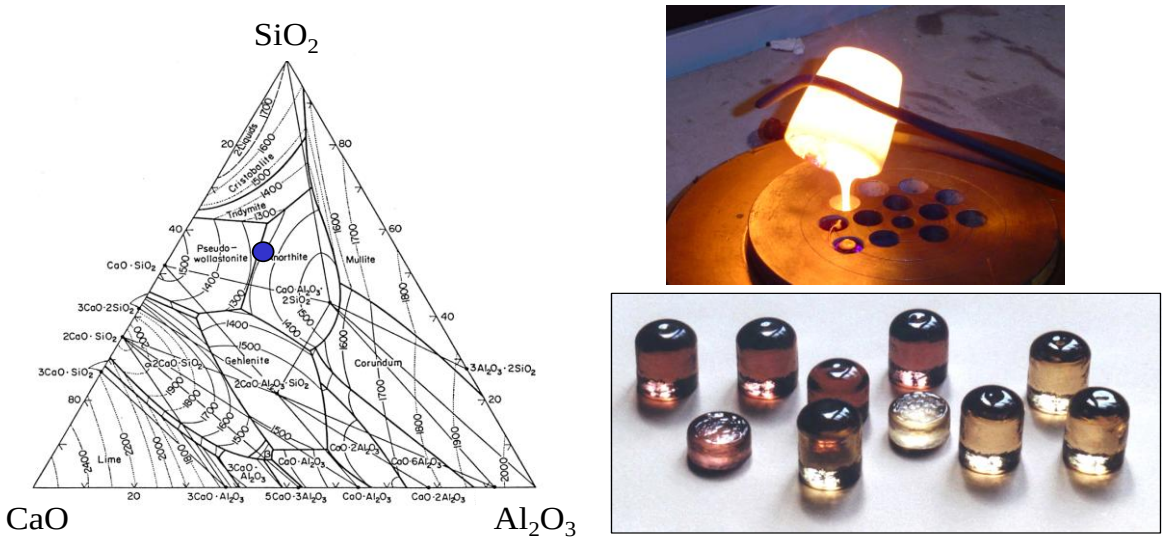


Figure 18. (gauche) Système ternaire SiO_2-Al_2O_3-CaO (% massiques). ● : Projection dans le ternaire de la composition étudiée. (*Phase diagrams for ceramists I*, E.M. Levin et al. the American Ceramic Society (1964)). **(droite).** Coulée du verre et cylindres de verre parent obtenus (avec ou sans Nd_2O_3) pour préparer des vitrocéramiques à base de zirconolite (diamètre1,4 cm).

Bien que l'essentiel de nos études ait été mené sur le néodyme, d'autres lanthanides (Ce, Gd, Eu, Yb) ont également été incorporés dans les verres parents afin d'étudier un éventuel effet de la nature de la terre rare et en particulier de son rayon ionique sur la structure, la microstructure et la quantité de simulant incorporée au sein des phases cristallines formées dans les vitrocéramiques. En outre, comme nous l'avons présenté plus haut pour la céramique zirconolite (§3.2.2.3), un actinide peu actif - le thorium - a également été incorporé au verre parent au cours de certains de nos essais afin de travailler sur un véritable actinide.
Au cours de ces études nous nous sommes intéressés entre autre:
- A l'effet des conditions de traitement thermique sur la microstructure, la nature et la composition (mode d'incorporation du simulant) des phases cristallines formées dans la masse du verre et en surface.
- A l'effet de la composition du verre parent (teneurs en TiO_2, ZrO_2, HfO_2, Al_2O_3 et Nd_2O_3) et de la nature du simulant (terres rares ou thorium) sur la nucléation de la zirconolite et sur l'incorporation du simulant dans les cristaux formés.

[68] La composition que nous avons la plus étudiée est la suivante (mol%) : 48,2SiO_2 - 8,4Al_2O_3 - 25CaO - 11,1TiO_2 - 4,9ZrO_2 - 1,3Nd_2O_3 - 1,1Na_2O, elle avait été mise au point par le CEA de Marcoule (C. Fillet et al. *Ceram. Trans.* 87 (1997) 531).

Je ne développerai ici que quelques-uns des principaux résultats qui ont été obtenus concernant ces différents axes d'étude en insistant plus particulièrement sur l'effet des conditions de traitement thermique du verre parent et de sa composition ainsi que de la nature et de la concentration des simulants sur la microstructure des vitrocéramiques et leur incorporation dans la zirconolite.

Effet des conditions de traitement thermique sur la microstructure et la structure des vitrocéramiques

Nucléation et croissance des phases cristallines dans le cœur et en surface des vitrocéramiques

La majorité des échantillons de vitrocéramiques qui ont été préparés au cours de ces travaux l'ont été en suivant un mode de préparation classique (Fig. 16b): synthèse d'un verre parent suivie d'une étape de nucléation à T_n et de croissance à T_c. Les courbes des vitesses de nucléation et de croissance de la zirconolite que nous avons déterminées pour nos verres (Fig. 19) montrent clairement la séparation des deux domaines (avec la courbe de nucléation légèrement au-dessus de T_g) et confirment l'aptitude de ce système à conduire à des vitrocéramiques par double traitement thermique[69].

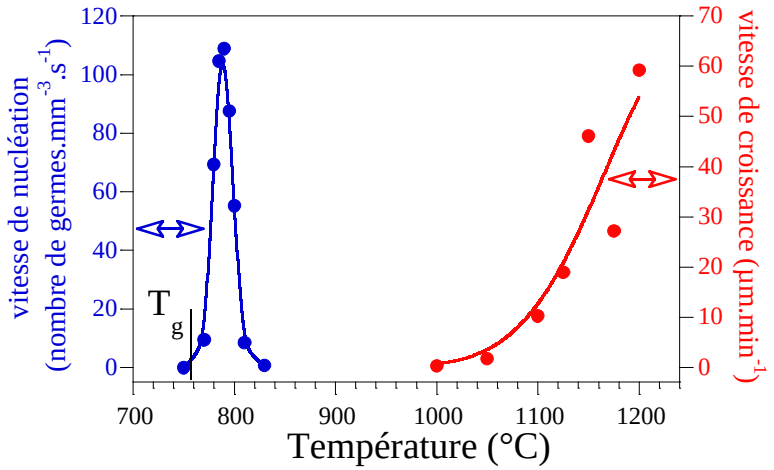


Figure 19. Comparaison des courbes de nucléation et de croissance de la zirconolite dans un verre contenant 6 % massiques de Nd_2O_3. (P. Loiseau, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 195)

Quelle que soit la nature des simulants (terres rares et thorium) utilisés, nous avons toujours observé que les processus de dévitrification étaient différents dans le cœur (zirconolite pour $1000 \leq T_c \leq 1200$°C, baddeleyite (ZrO_2) pour $T_c > 1200$°C) et en surface (titanite ($CaTiSiO_5$) et anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$)) des verres étudiés (Figs. 20 et 21). Toutefois lorsqu'une étape de nucléation au voisinage de T_g est réalisée, l'épaisseur de la couche cristallisée de surface reste faible (quelques centaines de microns)[70]. Parmi les cristaux de surface, seule la titanite est en mesure d'incorporer les ions Nd^{3+} (étude EDX). La formation de cette fine couche cristallisée de surface n'est donc pas très pénalisante dans la mesure où la titanite est une phase connue par ailleurs pour son très bon comportement à long terme[71].
Il apparaît donc que le type de composition étudiée est particulièrement propice à la cristallisation de zirconolite dans la masse du verre dans la mesure où cette phase est obtenue

[69] Notons cependant que la substitution partielle ou totale de Zr par Hf dans le verre parent conduit à une très forte diminution de la vitesse de nucléation de la zirconolite (D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 10203).
[70] Les cristaux de zirconolite formés dans la masse des vitrocéramiques gênent dans ce cas la croissance des cristaux de titanite et d'anorthite de la surface vers le cœur.
[71] Cela justifiait les travaux de Hayward et al. sur les matrices vitrocéramiques à base de titanite cités plus haut (P.J. Hayward, *Glass Technol.* 29 (1988) 122).

seule dans le cœur des échantillons de vitrocéramique pour une gamme importante de température de croissance T_c. L'absence de nucléation dans le cœur du verre des phases silicatées (titanite et anorthite) dans le système étudié est en accord avec la faible tendance connue des verres du système SiO_2-Al_2O_3-CaO à cristalliser dans la masse. Pour les basses températures de croissance ($T_c \leq 950$°C, Figs. 20 et 21), les cristaux formés au sein du verre présentent une structure de type fluorine[72] de composition chimique identique à celle de la zirconolite mais de structure désordonnée au niveau de l'occupation des sites cationiques par les ions Ca^{2+}, Zr^{4+} et Ti^{4+} (Fig. 14). Par traitement thermique à plus haute température ($T_c >$ 1000°C) les plans d'ions titane s'organisent en premier pour donner lieu à une zirconolite dans laquelle les cations Ca^{2+} et Zr^{4+} restent désordonnés dans leur plan (étude DRX). Pour T_c = 1200°C, la structure est complètement ordonnée[73].

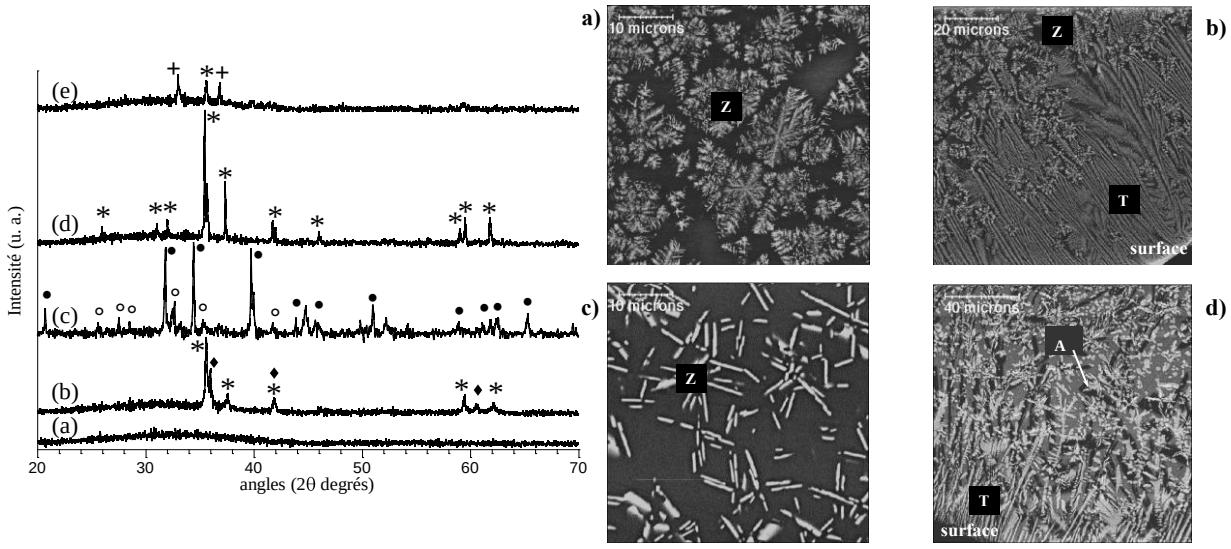


Figure 20. (gauche) Diagrammes DRX d'un verre parent (sans Nd_2O_3) avant traitement thermique (a) et après traitement thermique de 2h à 950°C (b), 2h à 1200°C (couche cristallisée de surface (c) et cœur (d)) et 2h à 1300°C (e). (∗) zirconolite, (♦) fluorine, (●) titanite, (○) anorthite. **(droite)** Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) après nucléation d'un verre parent (avec 6% massiques Nd_2O_3) durant deux heures à 810°C et croissance à 1000°C (2 h) (cœur (a) et couche cristallisée de surface (b)), à 1150°C (2h) (cœur (c) et couche cristallisée de surface (d)) et à 1350°C (2h) (cœur (e)). La nature des phases cristallines est indiquée sur les clichés : zirconolite (Z), titanite (T), anorthite (A).

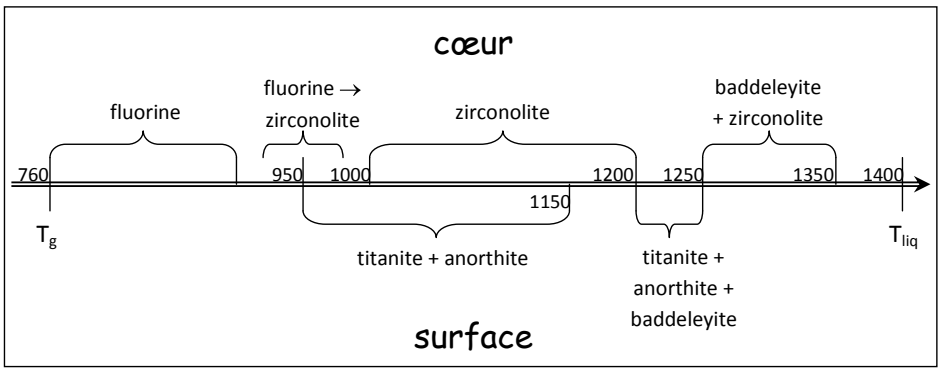


Figure 21. Nature des principales phases cristallines se formant dans le cœur et en surface des vitrocéramiques en fonction de la température de croissance. (P. Loiseau, D. Caurant, *J. Nucl. Mater.* 402 (2010) 38)

Il est important d'indiquer que pour des durées de croissance prolongées à haute température (plusieurs dizaines d'heures à des valeurs de T_c élevées (~1200°C)), la phase titanite formée à

[72] P. Loiseau, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 195.
[73] P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 179.

la surface tend à se propager vers le cœur de la vitrocéramique aux dépens des cristaux de zirconolite initialement formés dans le cœur l'échantillon suivant la réaction suivante[74] :

$$CaTiSiO_{5(\text{croissant vers le cœur})} + CaZrTi_2O_{7(\text{cœur})} + SiO_{2(\text{cœur verre résiduel})} \rightarrow CaTiSiO_5 + ZrO_2$$

Toutefois, la disparition de la zirconolite au profit de la titanite est d'autant plus lente que la température de traitement thermique est basse. Cette étude a donc montré que la zirconolite n'est pas une phase thermodynamiquement stable dans le système considéré ici à la différence de la titanite. La zirconolite se forme cependant pour des raisons cinétiques dans le cœur du verre contrairement à la titanite qui ne réussit à nucléer qu'en surface. Cet état de fait, qui est important à considérer dans le cadre de l'application visée ici (stockage à long terme d'actinides mineurs), n'est toutefois pas gênant dans la mesure où plus aucun processus de cristallisation ne pourra se produire une fois que la vitrocéramique aura été refroidie en dessous de la température de transition vitreuse. De plus, une telle élévation de température dans la zone de croissance n'est pas envisageable au cours du stockage des colis[75]. Cependant, lors de la préparation d'une matrice vitrocéramique, il est important d'éviter un traitement thermique de croissance de trop longue durée à haute température afin de conserver un maximum de zirconolite dans le cœur du verre.

Incorporation du néodyme dans les cristaux de zirconolite

L'utilisation des méthodes d'analyse EDX et spectroscopiques (absorption optique) a montré que l'incorporation du néodyme dans les cristaux de zirconolite des vitrocéramiques pouvait s'opérer selon deux mécanismes : un mécanisme majoritaire, A, de substitution couplée $(Nd^{3+},Al^{3+}) \Leftrightarrow (Ca^{2+},Ti^{4+})$, et un autre, B, d'équirépartitition du néodyme entre les sites du calcium et du zirconium $(Nd^{3+},Nd^{3+}) \Leftrightarrow (Ca^{2+},Zr^{4+})$ (Fig. 22a)[76]. L'exploitation des spectres RPE du néodyme (Fig. 24a) a par ailleurs permis de montrer que la température du traitement thermique de croissance et la teneur initiale du verre en Nd_2O_3 avaient une forte influence sur le coefficient de partage R du néodyme entre les cristaux de zirconolite et le verre résiduel. En effet, celui-ci décroît à la fois lorsque la température de traitement thermique augmente et lorsque la teneur du verre parent en Nd_2O_3 augmente (Fig. 22b)[77].

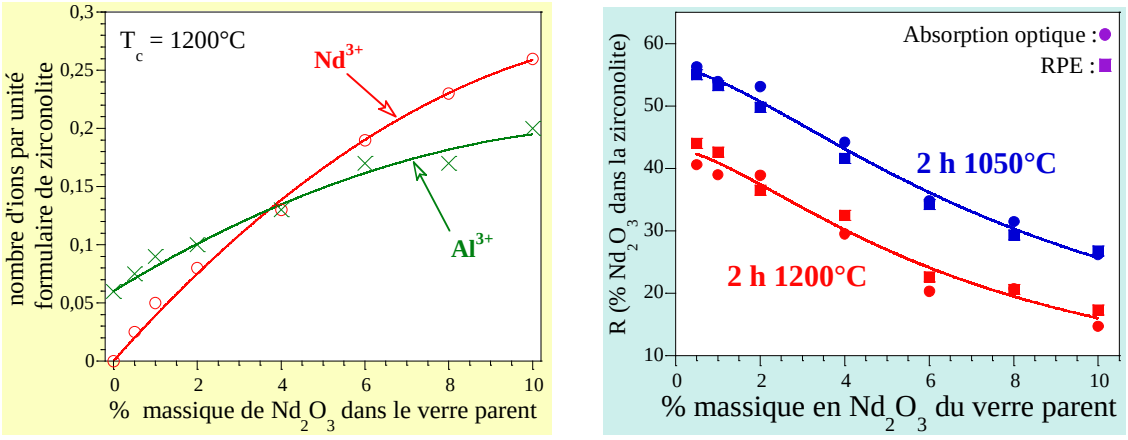


Figure 22. a. (gauche) Evolution de la composition (EDX) en Nd^{3+} et Al^{3+} des cristaux de zirconolite formés dans le cœur des vitrocéramiques élaborées à 1200°C (2 h) en fonction de la composition massiques du verre parent en Nd_2O_3 (% $Nd_2O_3 \leq 4$: mécanisme A ; % $Nd_2O_3 \geq 4 \Rightarrow$ mécanisme A + B). (P. Loiseau, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 201) **b.** (droite) Evolution de la fraction R de Nd_2O_3 incorporé dans la zirconolite

[74] P. Loiseau, D. Caurant, *J. Nucl. Mater.* 402 (2010) 38.
[75] En effet, la temperature au coeur de ce type de matrice n'excédera pas 400°C même en incorporant 10% massiques d'actinides mineurs (les isotopes du curium - qui sont les pricipaux responsables du chauffage - représentent moins de 10% massiques de l'ensemble des actinides mineurs).
[76] P. Loiseau, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 201.
[77] P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 169.

formée dans le cœur des vitrocéramiques en fonction de la température de croissance T_c et de la teneur en Nd_2O_3 dans le verre parent (P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 169).

Dans le cadre de l'application envisagée ici, il est donc préférable de préparer les vitrocéramiques à des températures de croissance relativement basses entre 1000°C à 1100°C et d'introduire une quantité modérée de déchets afin de parvenir à un meilleur coefficient de partage pour une incorporation maximale dans les cristaux de zirconolite (double confinement). L'augmentation de R quand T_c diminue est due à une élévation du pourcentage de phase cristalline de l'ordre de 50 % entre 1200°C et 1050°C (diminution de la solubilité de l'oxyde de zirconium dans le liquide surfondu) et une concentration en néodyme des cristaux un peu plus grande. La diminution de R quand la teneur en Nd_2O_3 augmente s'explique en partie par la diminution de la proportion de zirconolite formée dans la vitrocéramique (Fig. 27). Pour la composition que nous avons la plus étudiée[78], le pourcentage volumique de zirconolite (estimé par imagerie MEB) formée au cœur des vitrocéramiques reste cependant faible : 13,7% à 1050°C et 9,1% à 1200°C. C'est la raison pour laquelle des changements de composition ont été réalisés afin de tenter d'accroître la proportion de zirconolite et la quantité d'ions Nd^{3+} incorporés dans cette phase.

Effet de la composition du verre parent sur la microstructure et la structure des vitrocéramiques

Dans le but d'accroître la proportion de zirconolite et la quantité d'ions Nd^{3+} bénéficiant d'une double barrière de confinement dans les vitrocéramiques, nous avons réalisé différents changements de composition :
- en augmentant la teneur en ZrO_2 + TiO_2 (qui avec CaO sont deux oxydes constitutifs de la zirconolite)
- en augmentant la teneur en Al_2O_3 dans le but de favoriser le taux d'incorporation des ions Nd^{3+} dans la zirconolite (les ions Al^{3+} agissant en tant que compensateurs de charge).

Effet de la teneur en TiO_2 et ZrO_2

Il est apparu que l'augmentation simultanée de la teneur en TiO_2 et ZrO_2 conduisait à une forte augmentation de la nucléation (Fig. 23a) et de la proportion de zirconolite (jusqu'à environ 20 vol%, Fig. 23b) dans le cœur des vitrocéramiques[79]. De plus, par RPE il a été possible de déterminer le pourcentage d'ions Nd^{3+} (paramagnétiques) incorporés dans la zirconolite dans le cœur en décomposant les spectres en partie vitreuse et partie cristalline (Fig. 24a). On observe clairement une augmentation de la proportion d'ions Nd^{3+} bénéficiant d'un double confinement jusqu'à 43% attribuable à l'augmentation de la proportion de zirconolite (Fig. 24b). Malgré cette augmentation significative, près de 60% du néodyme reste cependant dans le verre résiduel sans bénéficier de cette double barrière.

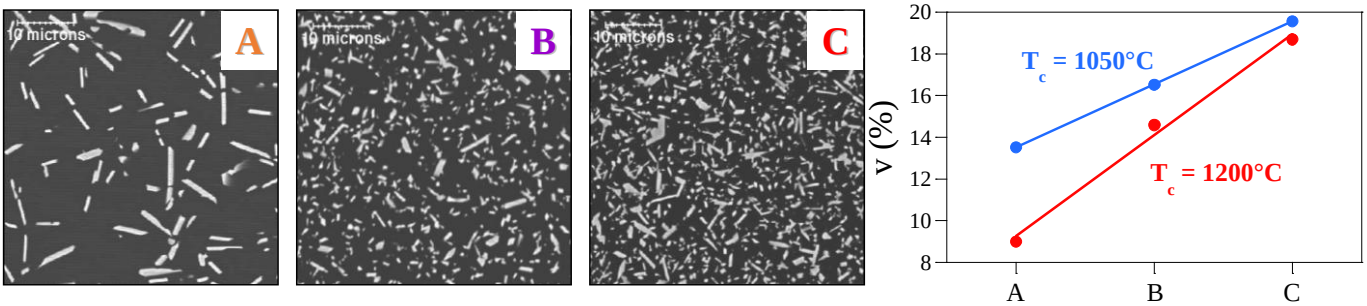


Figure 23. a. (gauche) Evolution de la densité de cristaux de zirconolite formés dans le cœur de la vitrocéramique à T_c = 1200°C (ZrO_2, TiO_2 en mol% : A (8,46 ; 12,46), B (11,31 ; 15,98), C (13,59 ; 18,81)) ; **b.** (droite) Evolution de la fraction volumique V estimée par imagerie MEB en fonction de la teneur en ZrO_2 + TiO_2 et de T_c.

[78] 48,2SiO_2 - 8,4Al_2O_3 - 25CaO - 11,1TiO_2 - 4,9ZrO_2 - 1,3Nd_2O_3 - 1,1Na_2O (en mol%).
[79] P. Loiseau, D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 843.

L'augmentation de la vitesse de nucléation de la zirconolite (Fig. 23a) est attribuable à une diminution relative de la proportion d'ions compensateurs de charge (Ca^{2+},Na^{+}) disponibles pour stabiliser les cations Ti^{4+} et Zr^{4+} (à force de champ élevée) au sein du réseau aluminosilicaté (augmentation du rapport ([TiO_2] + [ZrO_2])/ ([CaO] + [Na_2O]) de 1 à 1,6 le long de la série)[80].

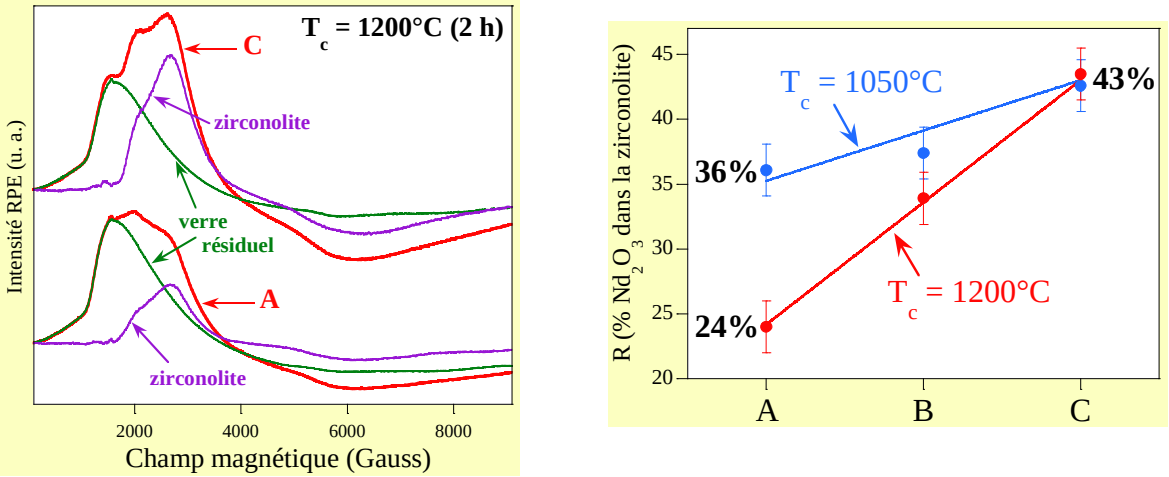


Figure 24. a. (gauche) Spectres RPE (T=12K) du cœur des vitrocéramiques A et C préparées à T_c = 1200°C (Fig. 24) avec décomposition de la contribution de la phase cristalline (zirconolite) et du verre résiduel. **b.** (droite) Evolution de la fraction R de Nd_2O_3 incorporé dans la zirconolite formée dans le cœur des vitrocéramiques A, B et C (Fig. 24) à T_c = 1050 et 1200°C (détermination par double intégration des spectres RPE).

Effet de la teneur en Al_2O_3

Le changement de la teneur en Al_2O_3 dans le verre parent conduit également à une très forte évolution de la vitesse de nucléation de la zirconolite (Fig. 25) : l'augmentation de la teneur en Al_2O_3 produisant une forte croissance de la nucléation de la zirconolite[81]. Cette évolution peut être expliquée par une forte décroissance de la quantité de compensateurs de charge (majoritairement Ca^{2+}) disponibles pour stabiliser les ions Zr^{4+} dans le réseau aluminosilicaté sous la forme d'entités $(ZrO_6)^{2-}$ (Fig. 26).

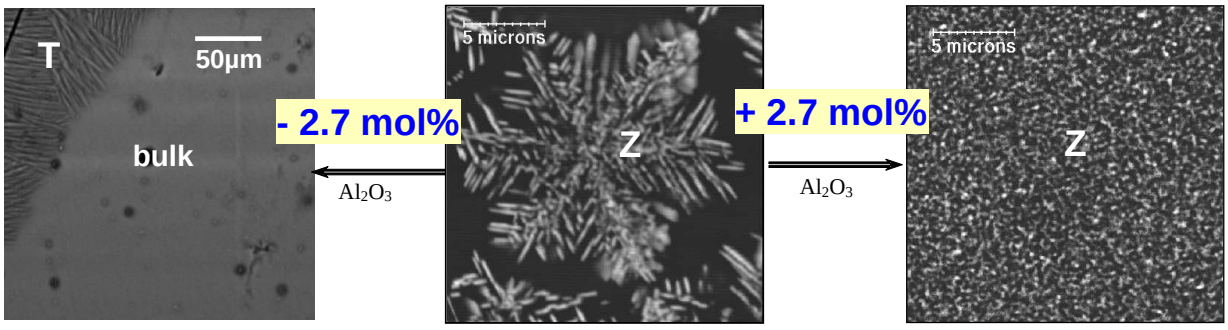


Figure 25. Evolution de la densité de cristaux de zirconolite (Z) formés dans le cœur de la vitrocéramique à T_c = 1050°en fonction de l'augmentation ou de la diminution de la teneur en Al_2O_3 (± 2,7 mol%) dans le verre parent (T : titanite provenant de la surface).

[80] D'après les analyses XANES que nous avons menées sur de ce type de verre, les ions Ti^{4+} et Zr^{6+} sont majoritairement localisés dans des sites $(TiO_5)^{2-}$ et $(ZrO_6)^{2-}$ nécessitant une compensation de charge par les ions Ca^{2+} (majoritaires) et Na^{+}. Lorsque la quantité de compensateurs de charge n'est plus suffisante (([TiO_2] + [ZrO_2])/ ([CaO] + [Na_2O]) > 1), les ions Ti^{4+} et Zr^{6+} rencontrent des difficultés pour stabiliser leur environnement et leur tendance à se séparer du réseau silicaté augmente d'où une augmentation de la vitesse de nucléation de la zirconolite.

[81] D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 8558.

En effet, nous avons mis en évidence (RMN ^{27}Al, XANES Ti et Zr) que seul l'environnement du zirconium était affecté par l'ajout de teneurs croissantes en Al_2O_3 (présence de ZrO_7) alors que l'aluminium demeurait présent sous la forme d'entités AlO_4^- compensées par les ions Ca^{2+}. Par RPE, il est apparu que l'ajout de teneurs croissantes en Al_2O_3 permet ainsi d'atteindre un taux d'incorporation du néodyme dans la phase zirconolite d'environ 40% (T_c = 1050°C).

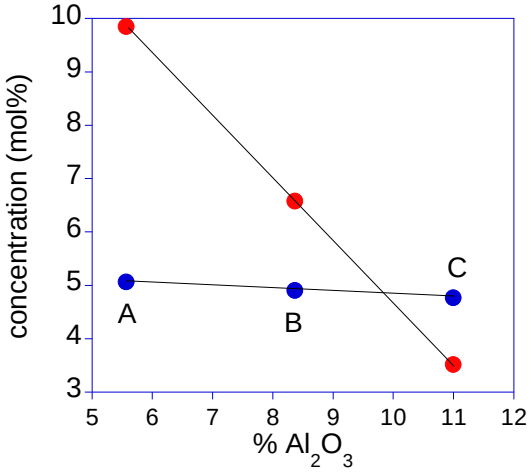


Figure 26. Evolution de la teneur en compensateurs de charge (Ca^{2+} + Na^+) disponibles (points rouges) et nécessaires (points bleus) pour stabiliser les entités $(ZrO_6)^{2-}$ dans le verre parent en fonction de la teneur en Al_2O_3 (en tenant compte de la compensation de charge de $(AlO_4)^-$ et $(TiO_5)^{2-}$, mais sans teneur compte des ions terres rares). Par rapport à la Fig. 25 : A= -2,7 mol% Al_2O_3, B= verre central, C=+2,7 mol% Al_2O_3. On constate que plus la teneur en Al_2O_3 augmente plus les ions Zr^{4+} ont des difficultés pour se stabiliser dans la structure du verre.

Effet de la nature et de la concentration des simulants (lanthanides, thorium) sur la microstructure et la structure des vitrocéramiques

Effet de la teneur en oxyde de néodyme

L'augmentation de la concentration en Nd_2O_3 dans le verre parent a également un effet important sur la vitesse de nucléation des cristaux de zirconolite, celle-ci diminuant jusqu'à s'annuler le long de la série (Fig. 27) et expliquant en partie la diminution de la fraction R de Nd_2O_3 incorporé dans la zirconolite formée dans le cœur des vitrocéramiques (Fig. 22b). Ces résultats indiquent donc que la terre rare tend à bloquer la cristallisation de la zirconolite pour les teneurs les plus élevées ce qui laisse présager un effet identique pour les actinides mineurs et conduira donc à une limitation de la teneur en actinides susceptible d'être introduite dans le verre parent pour élaborer des vitrocéramiques zirconolite.

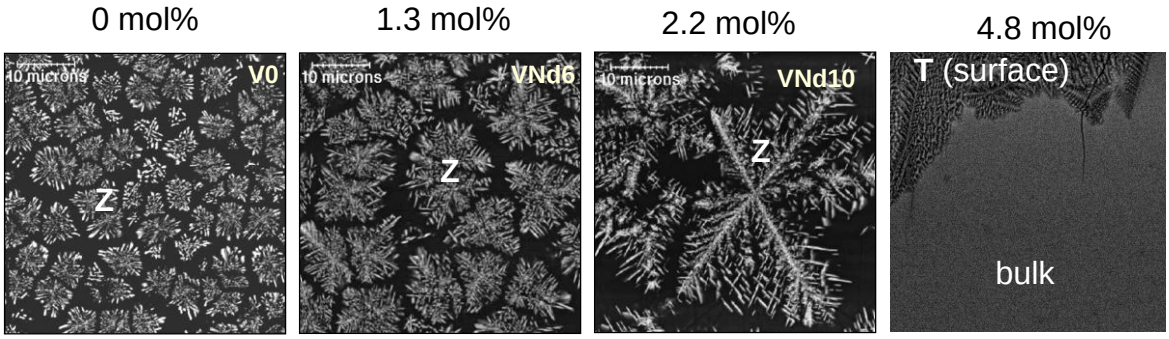


Figure 27. Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) montrant l'évolution de la microstructure dans le cœur des vitrocéramiques zirconolite en fonction de la teneur en Nd_2O_3 (0 - 4,8 mol%) dans le verre parent (Z : cristaux de zirconolite ; T : cristaux de titanite).

Afin de comprendre cet effet une étude structurale a été menée pour sonder l'évolution de l'environnement des différentes espèces présentes dans le verre parent (Zr, Ti, Al et Nd) en

fonction de la teneur en oxyde de terres rares. Aucun effet n'a été mis en évidence pour Zr et Ti (par XANES : l'environnement de Zr reste majoritairement ZrO_6 et l'environnement de Ti reste TiO_5). En revanche, un léger effet a été mis en évidence au niveau de l'environnement de l'aluminium (étude par RMN ^{27}Al : augmentation de la proportion en AlO_5 et AlO_6). L'environnement des ions Nd^{3+} dans le verre parent évolue très peu et reste significativement différent de celui des ions Nd^{3+} dans la phase zirconolite (étude par absorption optique et EXAFS). Cet ensemble de résultats tend à indiquer que c'est à la fois l'augmentation du désordre dans le réseau vitreux (accroissement de la distribution des entités aluminium) et le fait que l'environnement des ions Nd^{3+} dans le verre n'est pas propice à leur incorporation dans la zirconolite qui pourraient être responsable de la diminution de la vitesse de nucléation de la zirconolite en fonction de la teneur en terre rare.

Incorporation d'autres simulants lanthanides et du thorium

En complément des études réalisées sur les compositions au néodyme, nous avons préparé des vitrocéramiques contenant d'autres terres rares de rayon ionique variable (TR = Ce, Eu, Gd, Yb) et un actinide (Th)[82]. Dans tous les cas il est apparu que la zirconolite demeurait la seule phase cristalline à se former au sein du verre après traitement thermique (nucléation + croissance) (Fig. 28a) et que la quantité d'ions TR^{3+} incorporés au sein des cristaux augmentait lorsque le rayon ionique de la terre rare diminuait depuis le cérium jusqu'à l'ytterbium (Fig. 29a). Il est apparu en outre qu'une fraction importante des ions TR^{3+} rentrait dans le site du calcium de la structure avec une compensation de charge assurée par la présence d'ions Al^{3+} dans les sites du titane (mécanisme A). Toutefois, une proportion d'autant plus élevée de terre rare est incorporée dans le site du zirconium (mécanisme B) lorsque le rayon ionique des ions TR^{3+} diminue (voir l'écart croissant entre les deux courbes de la Fig. 29a lorsque le rayon diminue).

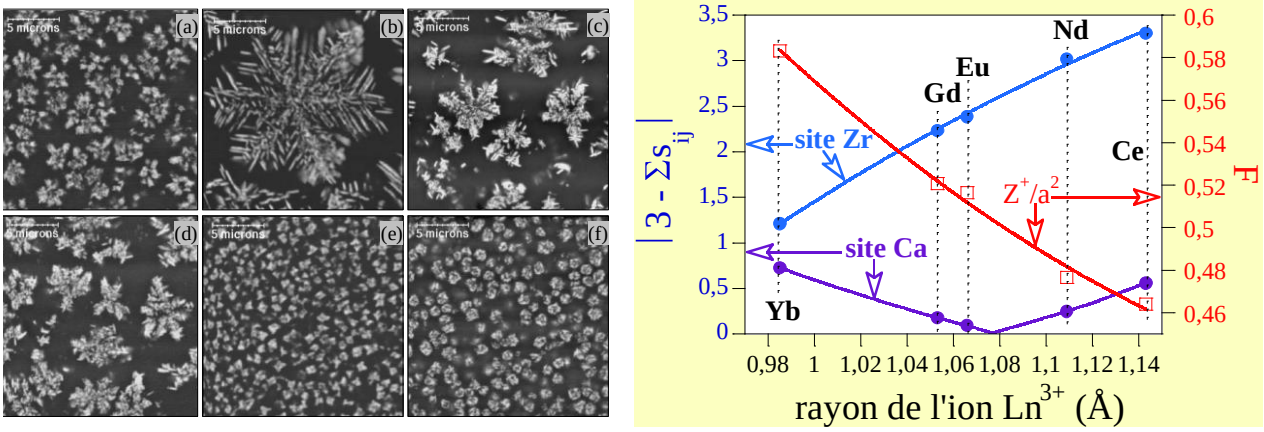


Figure 28. a. (gauche) Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) du cœur des vitrocéramiques préparées à Tc=1050°C pour un verre avec Ce(a), Nd(b), Eu(c), Gd(d) Yb(e) et Th(f). **b.** (droite) Evolution en fonction du rayon ionique de la terre rare (pour une coordinence 8), de la force de champ de l'ion TR^{3+} dans le verre et de la valeur absolue de $(3- \Sigma s_{ij})$ calculée dans le cas d'une incorporation dans le site du calcium et du zirconium de la zirconolite-2M. L'incorporation d'un ion TR^{3+} dans la zirconolite est d'autant plus favorisée que la différence $(3- \Sigma s_{ij})$ est proche de 0 et que sa force de champ est élevée. s_{ij} correspond à la valence de la liaison entre l'ion i considéré et un atome d'oxygène j de son environnement calculé d'après le modèle de Brown et Altermatt[83].

Cette évolution peut être expliquée en considérant à la fois la force de champ F des cations lanthanides au sein du verre (rendant compte de leur tendance croissante avec F à se séparer de la matrice vitreuse) et un modèle de valence de liaisons[84] lorsque ces ions sont incorporés dans les sites du calcium et du zirconium de la zirconolite (rendant compte de l'aptitude de la phase

[82] P. Loiseau, D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 14; P. Loiseau, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 201.
[83] I.D. Brown, D. Altermat**,** *Acta Cryst.* B41 (1985) 244.
[84] Voir le tiré à part de l'article sur les vitrocéramiques zirconolite présenté dans l'Annexe de ce mémoire.

cristalline à les accueillir) (Fig. 28b). Comme conséquence il apparaît que la proportion R d'ions TR^{3+} confinés dans la phase cristalline au sein des vitrocéramiques augmente fortement lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue (Fig. 29b). De plus, la vitesse de nucléation des cristaux de zirconolite est d'autant plus grande que la force de champ de l'ion lanthanide est élevée (Fig. 28a). Dans le cas du thorium, il apparaît que la zirconolite est également la seule phase cristalline à se former au sein des vitrocéramiques. Pour plus de détails concernant les vitrocéramiques renfermant les différents lanthanides et le thorium voir le tiré à part de l'article présenté dans l'Annexe de ce mémoire. Parallèlement à ces études réalisées sur l'incorporation des ions TR^{3+} et Th^{4+} dans les cristaux formés dans le cœur des vitrocéramiques, une étude complète a été réalisée sur leur incorporation dans les phases cristallines de surface (titanite)[85], que je ne présenterai pas ici.

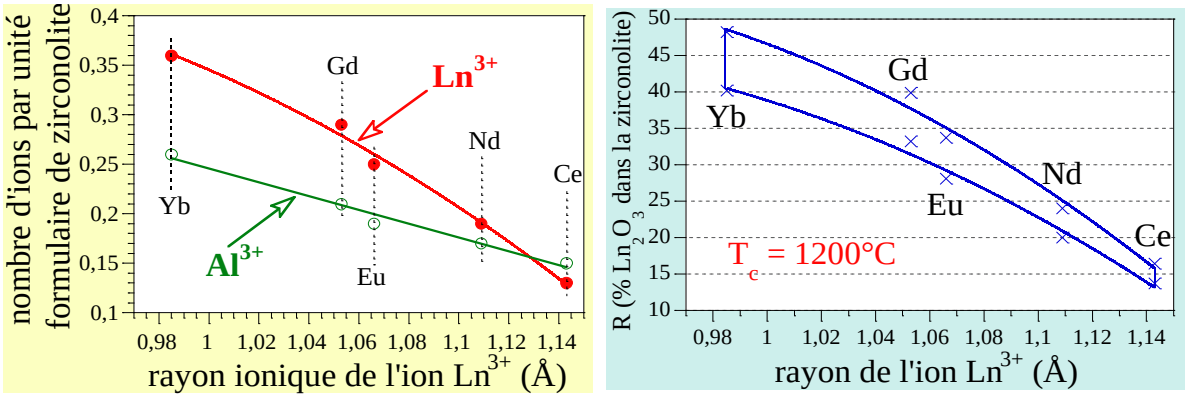


Figure 29. a. (gauche) Evolution de la teneur en ions terres rares TR^{3+} (Ln^{3+} sur la figure) et Al^{3+} des cristaux de zirconolite formés dans le cœur des vitrocéramiques pour une température de croissance T_c = 1200°C en fonction du rayon ionique (en coordinence 8) de l'ion TR^{3+} introduit. **b.** (droite) Evolution du coefficient de partage R des ions TR^{3+} entre la zirconolite et le verre résiduel (T_c = 1200°C) en fonction du rayon ionique (en coordinence 8).

[85] P. Loiseau, D. Caurant, *J. Nucl. Mater.* 402 (2010) 38.

Bilan des études réalisées sur les vitrocéramiques à base de zirconolite destinées au confinement des actinides mineurs

Nous avons réalisé de nombreux travaux de 1998 à 2003 dans le but d'étudier la nucléation, la croissance, la structure et l'incorporation de simulants d'actinides (terres rares) dans les cristaux de zirconolite formés au sein d'un verre du système SiO_2-CaO-Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2. Pour cela, des changements de compositions ont permis de dégager les principaux paramètres chimiques et de traitement thermique agissant sur la cristallisation de la zirconolite dans le cœur du verre et sur l'incorporation des simulants. Des explications structurales ont été proposées pour expliquer les différents effets mis en évidence.

Cependant, malgré les optimisations de composition réalisées (augmentation des teneurs en ZrO_2 + TiO_2, et en Al_2O_3) qui ont pourtant permis d'accroître significativement le pourcentage de zirconolite, il n'a pas été possible d'incorporer plus de 56% des terres rares au sein de la zirconolite formée dans le cœur des vitrocéramiques. De plus, l'introduction de teneurs élevées en terres rares (Nd) conduit à une nette diminution du taux de cristallisation de la zirconolite. Toutefois ce type de matrice constituée d'une phase cristalline très durable et d'un verre entourant les cristaux reste intéressant pour immobiliser des mélanges de déchets provenant d'une séparation imparfaite, la phase vitreuse permettant dans ce cas d'accueillir les impuretés et donc de tamponner les variations de compositions éventuelles des déchets.

Ces études n'ont pas été poursuivies en France, suite à l'arrêt des études sur les matrices spécifiques de conditionnement. En revanche, de nombreuses études ont été réalisées par la suite (et le sont encore aujourd'hui) dans divers pays sur ce type de matrice en s'inspirant en partie de nos travaux[86]. L'ensemble de ces travaux m'a conduit à encadrer une thèse (P. Loiseau) et deux étudiantes en DEA. Ces études particulièrement fructueuses ont été valorisées par 15 publications[87] et 18 communications.

[86] M. Mahmoudysepehr et al. *J. Amer. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1540 ; X. Wang et al. *Ceram. Int.* (2017) 534 ; L. Wu et al. *J. Nucl. Mater.* 498 (2018) 241; E. Maddrell et al. *J. Nucl. Mater.* 456 (2015) 461 ; E. Paknahad et al. *Solid State Sci.* 74 (2017) 109 ; Y. Zhang et al. *J. Nucl. Mater.* 490 (2017) 238.

[87] P. Loiseau, D. Caurant et al. *Verre* 7(1) (2001) 8 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 195 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 43C (2002) 201 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 843 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 853 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 14 ; D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 143 ; D. Caurant, P. Loiseau et al. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 8558 ; D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 10203 ; P. Loiseau, D. Caurant, *J. Nucl. Mater.* 402 (2010) 38 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 179 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 169 ; P. Loiseau, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 757 (2003) 281 ; P. Loiseau, D. Caurant *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 807 (2003) 333 ; D. Caurant, *Opt. Spectrosc.* 116 (2014) 667.

3.2.2.6. Les matrices vitrocéramiques à base d'apatite

Contexte et objectifs de l'étude

Les travaux présentés dans cette section concernent des vitrocéramiques renfermant des cristaux d'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ qui se rapprochent de ceux développés dans la section précédente sur les vitrocéramiques à base de zirconolite en termes à la fois de thématique et d'objectif. En effet, ces travaux partent tous deux d'une phase cristalline durable apte à accueillir des actinides dans sa structure - phase pour laquelle existent par ailleurs des analogues naturels très anciens - et ont pour objet l'étude de matrices vitrocéramiques de stockage renfermant principalement cette phase pour le confinement spécifique des actinides mineurs (double barrière de confinement). Cependant, l'ampleur des études qui ont été réalisés ici est bien moindre que dans le cas des vitrocéramiques à base de zirconolite, ils n'ont pas fait par exemple l'objet d'un travail complet de thèse mais de travaux plus ponctuels menés soit personnellement, soit dans le cadre de l'encadrement du travail d'un ater (D. de Ligny, 2003-2004) et d'une thèse consacrée seulement en partie à ce sujet (N. Chouard, 2008-2011). D'autres travaux concernant les relations pouvant exister entre composition et structure des verres d'une part, et cristallisation d'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ (TR = terre rare) d'autre part seront présentés plus bas dans le cas des études sur les verres de confinement à haut taux de charge riches en terres rares (§3.2.3.3).
Dans cette section je présenterai d'abord l'intérêt de la phase apatite pour stocker les actinides. Seront ensuite présentés les principaux résultats que nous avons obtenus sur la structure et la microstructure de matrices vitrocéramiques à base d'apatite et sur l'impact d'irradiations externes aux ions lourds sur celles-ci (vieillissement accéléré pour simuler l'auto-irradiation α due aux actinides dans la phase cristalline) par comparaison à la phase apatite pure (céramique) et au verre résiduel pris séparément.

Des céramiques apatites pour confiner les déchets nucléaires…

Les apatites constituent une vaste famille de composés abondants dans la nature dotée d'un réseau cristallin particulièrement apte à accueillir des cations et des anions variés par substitution. Ceci joint à leur bonne durabilité chimique et à leur bonne tenue à l'auto-irradiation leur a valu de faire l'objet de nombreuses études en tant que matrice potentielle pour confiner des déchets nucléaires mélangés ou pour confiner spécifiquement des déchets séparés à vie longue tels que les actinides[88]. Leur formule générale est $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ dans laquelle M représente le plus souvent un cation bivalent (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}…), XO_4 un oxo-anion trivalent (PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}…) et Y un anion monovalent (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-…). Une des caractéristiques essentielles de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre d'éléments dans ses différents sites. Ainsi, les cations bivalents peuvent être remplacés par des cations monovalents (Na^+, K^+), trivalents (terres rares) ou encore par des lacunes, pour des raisons de compensation de charge en particulier. Les groupements XO_4^{3-} peuvent également être substitués partiellement ou totalement par des ions bivalents (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}…) ou tétravalents (SiO_4^{4-}, GeO_4^{4-}). En se basant sur l'existence d'analogues naturels, l'apatite silico-phosphatée (britholite) riche en terres rares (TR) et en alcalino-terreux (M), de composition $M_{4-x}TR_{6+x}(SiO_4)_{6-y}(PO_4)_yO_2$ a été envisagée pour le confinement spécifique des actinides[89].
Dans le cadre de l'étude de la cristallisation des verres nucléaires à haut taux de charge riches en terres rares présentés plus loin dans ce mémoire (§3.2.3.3), il est apparu qu'une phase apatite silicatée au calcium riche en terres rares de formule $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$, était susceptible de se former au cours du refroidissement de la fonte ou lors d'un traitement thermique de nucléation

[88] E. R. Vance et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1223; J. Carpena et al. *L'Act. Chim.* 285-286 (2005) 66.
[89] J. Carpena et al. *L'Act. Chim.* 200 (1997) 3.

et de croissance du verre (conduisant dans ce dernier cas à des vitrocéramiques). C'est ce type de composition de vitrocéramique à base d'apatite, présentant une forte nucléation dans la masse du verre, que nous avons étudié en tant que matrice potentielle de confinement spécifique pour actinides mineurs séparés ou tout au moins pour des déchets renfermant des teneurs élevées en actinides.
Nos travaux ont été réalisés suivant essentiellement deux axes :
- l'étude de la cristallisation du verre parent et le suivi de l'incorporation du simulant des actinides (Nd) dans la phase cristalline,
- l'étude de l'impact de l'auto-irradiation α des actinides (simulée de façon accélérée au moyen d'irradiations externes avec des ions lourds de différentes énergies) sur la structure et les propriétés de la céramique apatite et de vitrocéramiques à base d'apatite.

La phase apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$: structure et propriétés

La structure de la phase apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ consiste en un empilement compact de tétraèdres SiO_4 isolés (c'est-à-dire d'entités Q_0) où les atomes d'oxygène non-pontants forment des tunnels dans lesquels s'insèrent les cations Ca^{2+} et TR^{3+} (Fig. 30). Ceux-ci peuvent en fait occuper deux types de sites d'accueil significativement différents :
- Les sites 4f de coordinence 9 localisés à l'intérieur des tunnels décrits par les tétraèdres SiO_4.
- Les sites 6h de coordinence 7. Dans ces sites, les cations sont en coordination avec à six atomes d'oxygène non-pontants associés aux tétraèdres SiO_4^{4-} et à un ion O^{2-} libre.
Concernant la composition au néodyme $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, les travaux de Fahey et al.[90] ont montré que les sites 6h sont quasiment exclusivement occupés par les ions Nd^{3+} alors que le reste des ions Nd^{3+} et la quasi-totalité des ions Ca^{2+} sont localisés dans les sites 4f. La préférence du néodyme pour les sites 6h de la structure apatite peut s'expliquer par la présence, au voisinage, des ions O^{2-} libres dans les sites 2a (Fig. 30). En effet, comme ces ions O^{2-} ne sont pas associés à des cations Si^{4+}, leur double charge négative est plus efficace pour compenser la charge positive des cations trivalents comme Nd^{3+} que pour compenser les cations bivalents comme Ca^{2+}. En comparaison de la zirconolite $Ca_{1-x}Nd_xZrTi_{2-x}Al_xO_7$ ($x \leq 0,6$), la phase apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ présente une capacité d'incorporation bien supérieure car elle permet d'accueillir 8 ions Nd^{3+} par unité formulaire, ce qui est particulièrement intéressant dans l'optique d'atteindre un taux d'incorporation élevé des actinides au sein des matrices de type vitrocéramique. Ainsi, alors que les cristaux de zirconolite $Ca_{0,8}Nd_{0,2}ZrTi_{1,8}Al_{0,2}O_7$ pouvant se former dans les vitrocéramiques précédentes permettent d'accueillir 1,87 ions Nd^{3+}/nm^3, les cristaux d'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ sont eux capables d'accepter 14,5 ions Nd^{3+}/nm^3 dans leur structure[91].
Concernant les propriétés relatives au comportement à long terme de la phase apatite silicatée de type $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$, des travaux d'irradiation internes (dopage ^{244}Cm) et externes (ions lourds) ont été reportés[92] et le principal effet observé est l'amorphisation. Les modifications dues à cette amorphisation concernent la densité, avec un gonflement important (supérieur à celui de la zirconolite) et une diminution associée de la résistance chimique à l'altération (la phase amorphe présenterait un taux de dissolution supérieur d'au moins un ordre de grandeur par rapport à la phase cristalline[93]). La durabilité chimique de l'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ serait par ailleurs moins bonne que celle de la zirconolite, probablement en raison de la plus grande solubilité dans l'eau de SiO_2 par rapport à TiO_2 et ZrO_2.

[90] J. A. Fahey et al. *J. Solid State Chem.* 60 (1985) 145.
[91] D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 143.
[92] S. Utsunomiya et al. *J. Nucl. Mater.* 322 (2003) 180 ; W.J. Weber et al. *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1334.
[93] J. W. Wald et al. *Advances in Ceramics Nuclear Waste Management*, 8 (1984) 71.

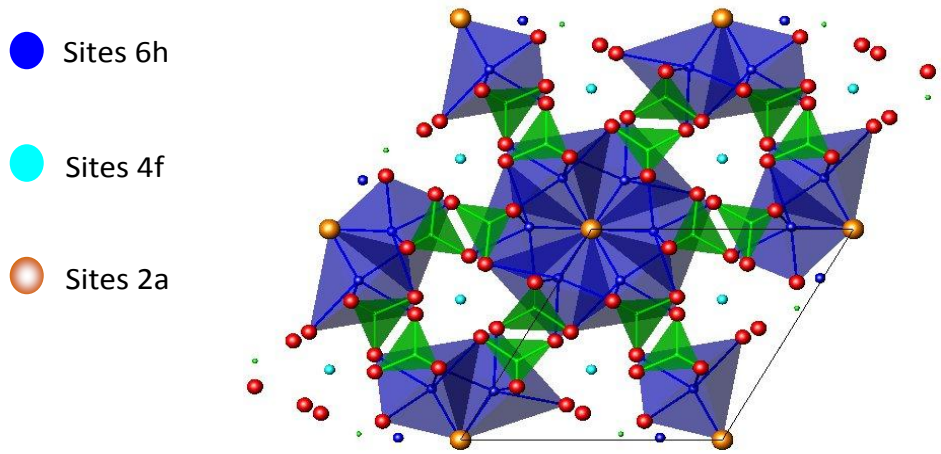


Figure 30. Vue en perspective selon l'axe c de la maille élémentaire de la structure apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ montrant les différents sites d'accueil des cations Ca^{2+} et TR^{3+} (4f et 6h) et des anions O^{2-} (2a). Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en vert (atomes d'oxygène non-pontants en rouge).

Vitrocéramiques à base d'apatite : structure, microstructure, distribution de la terre rare et irradiation externe aux ions lourds

C'est suite à la fois à nos travaux portant sur les vitrocéramiques zirconolite (§3.2.2.5) qui avaient conduit à un taux d'incorporation assez limité des terres rares dans la phase cristalline en dépit de l'optimisation de la composition du verre parent et à nos travaux concernant les verres à haut de charge riches en terres rares (§3.2.3.3) au cours desquels nous avions réussi à préparer des vitrocéramiques avec une forte cristallisation dans la masse que nous nous sommes lancés dans l'étude de ce type de matrice en vue du confinement spécifique des actinides mineurs. Le type de composition de verre parent que nous avons choisi pour nos études appartient au système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-ZrO_2-Nd_2O_3 conduisant à la cristallisation dans la masse d'une quantité élevée de cristaux d'apatite.

Cristallisation, microstructure et nature des cristaux

A partir des différentes compositions de verres parents que nous avons étudiées dans le système SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-ZrO_2-Nd_2O_3, il apparait que l'apatite de type $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ est la seule phase qui cristallise aussi bien par refroidissement à partir de l'état fondu (Fig. 31a) que par traitement thermique de nucléation et croissance (Fig. 31b).

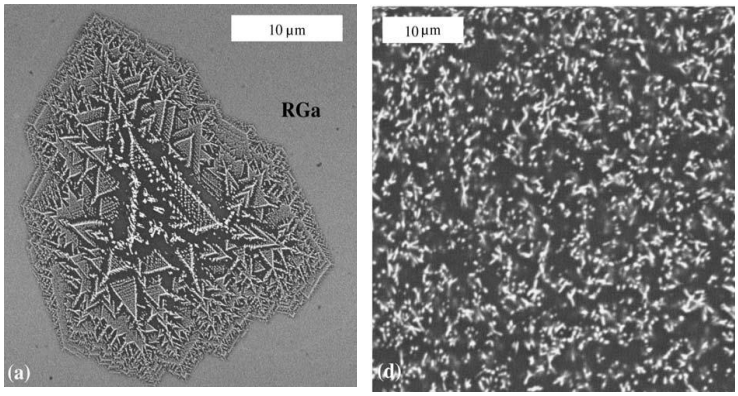


Figure 31. Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des vitrocéramiques apatite obtenues par: **a.** (gauche) refroidissement lent de la fonte (6°C/min) **b.** (droite) traitement de nucléation de 2h à 640°C et croissance 30h à 870°C. (Composition du verre parent (mol%) : SiO_2 (61,81), B_2O_3 (8,94), Al_2O_3 (5,95), Na_2O (12,40), CaO (5,44), ZrO_2 (1,89), Nd_2O_3 (3,56)). Les cristaux observés correspondent tous à de l'apatite de type $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$.

Le double traitement thermique apparaît extrêmement efficace pour induire la cristallisation de nombreux cristaux d'apatite par nucléation (vraisemblablement homogène) dans la masse du

verre. Leur composition déterminée par microsonde électronique est d'environ $Ca_{2.48}Nd_{7.68}Si_{6.00}O_{26}$ indiquant un écart à la stœchiométrie idéale due à la présence d'un excès d'ions Ca^{2+} par rapport aux ions Nd^{3+} (analyse des cristaux formés au refroidissement, Fig. 31a)[94]. D'après la composition des cristaux, il est intéressant de remarquer que malgré la présence d'une concentration élevée en Na_2O dans le verre parent (12,4 mol%) par rapport à celle en CaO (5,44 mol%), les ions Na^+ ne rentrent pas de manière significative dans la structure des cristaux formés alors que l'existence de la phase apatite purement sodique $NaNd_9(SiO_4)_6O_2$ est reportée dans la littérature[95]. Nous avons proposé différentes explications possibles pour rendre compte de cet effet de composition important parmi lesquelles[96] :
- Une plus faible tendance des ions Na^+ à se séparer du réseau silicaté et à s'associer avec les ions Nd^{3+} pour conduire à la cristallisation d'apatite, en raison de la force de champ plus faible des ions Na^+ par rapport aux ions Ca^{2+}.
- Un rôle structural différent des ions Na^+ et Ca^{2+} cations dans le réseau vitreux (comme modificateurs au voisinage des atomes d'oxygène non-pontants (NBOs)[97] ou comme compensateurs de charges au voisinage des entités AlO_4^- et BO_4^-) et par conséquent des localisations différentes au sein de ce réseau. En effet, comme nous avons pu le mettre en évidence lors de nos études sur les verres simplifiés à haut taux de charge[98] (§3.2.3.3) et en accord avec d'autres résultats de la littérature, les entités AlO_4^- et BO_4^- sont préférentiellement compensées au sein des verres aluminoborosilicatés par les cations à force de champ plus faible c'est-à-dire ici par les ions Na^+ et non par les ions Ca^{2+}. Les ions Nd^{3+} étant préférentiellement localisés dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux riches en NBOs[99] (Fig. 41) où se trouvent également les cations modificateurs non monopolisés pour la compensation de charge des entités AlO_4^- et BO_4^-. Il y aura donc un enrichissement relatif en calcium dans l'environnement des ions Nd^{3+} ce qui pourrait également expliquer la cristallisation préférentielle de l'apatite calcique dans notre verre.

Incorporation des ions Nd^{3+}

La taille des cristaux étant trop faible pour permettre leur analyse par microsonde, l'incorporation des ions Nd^{3+} au sein des cristaux d'apatite formés à différentes température de croissance T_c a été suivie par spectroscopie d'absorption optique (Fig. 32b) et de fluorescence[100]. Par comparaison avec le spectre d'absorption de l'apatite céramique $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ (Fig. 32a), il apparaît qu'au sein des cristaux formés dans la vitrocéramique la distribution des ions Nd^{3+} évolue fortement avec la température de traitement thermique entre les deux sites d'accueil possibles 6h et 4f de la terre rare au sein de la structure (Fig. 30). Ainsi, pour les températures de croissance les plus basses, la distribution des ions néodyme entre les deux sites se rapproche d'une répartition statistique alors qu'à plus haute température les ions néodyme occupent préférentiellement les sites 6h comme dans la céramique (Fig. 32b,c). Ces résultats sont en accord avec le fait qu'à plus basse température les cristaux formés dans les vitrocéramiques correspondent souvent à des phases métastables ou désordonnées (nous avions également mis en évidence dans le cas des vitrocéramiques à base de zirconolite la formation à basse température d'une structure cristalline de type fluorine, désordonnée au niveau de l'occupation des sites cationiques §3.2.2.5). Cependant, contrairement au cas des vitrocéramiques à base de zirconolite, le néodyme agirait ici comme agent nucléant. En effet, la

[94] D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 143.
[95] J. Felsche, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 266.
[96] D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 143.
[97] Dans la suite de ce mémoire j'utiliserai le sigle « NBOs » très courant dans la litérature anglophone pour désigner les atomes d'oxygène non-pontants de préférence au signe « ONP » très peu utilisé. De même, j'utiliserai le signe « BOs » pour désigner les atomes d'oxygène pontants.
[98] D. Caurant et al. *Adv. Mater. Res.* 39-40 (2008) 19.
[99] I. Bardez, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 320.
[100] D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant et al. *Opt. Mater.* 30 (2008) 1694.

comparaison des spectres d'absorption optique du verre parent, de la céramique et des vitrocéramiques (Fig. 32a,b) montre que l'environnement des ions Nd^{3+} dans le verre parent est proche de celui du site 4f dans l'apatite. Nous avons proposé qu'à basse température, lorsqu'intervient la nucléation de l'apatite, les ions Nd^{3+} du verre joueraient un rôle nucléant en favorisant la formation de nucléi de structure apatite désordonnée avec une proportion importante d'ions néodyme dans les sites 4f (les ions Nd^{3+} du verre étant structuralement prédisposés à entrer dans ce type de site). Au cours de la croissance à des températures T_c de plus en plus élevée, il y aurait un réarrangement structural des cations avec occupation préférentiel des sites 6h par les ions Nd^{3+} comme dans la céramique préparée à haute température.

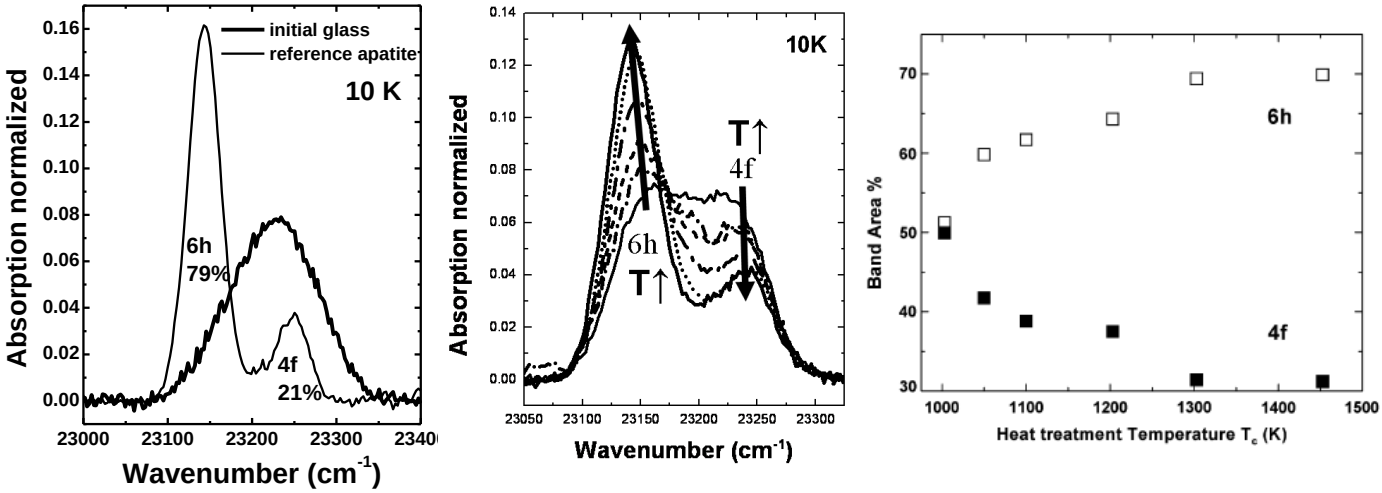


Figure 32. **a.** (gauche) Spectres d'absorption optique du néodyme (transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$: à 10K chaque bande d'absorption correspond à un type d'environnement particulier du néodyme) dans la céramique apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ préparée à 1500°C (1770K) et dans le verre parent (SiO_2 (53,7) - B_2O_3 (9,3) - Al_2O_3 (9,6) - Na_2O (15,1) - CaO (6,6) ZrO_2 (2,0) - Nd_2O_3 (3,7) mol%). **b.** (centre) Evolution du spectre d'absorption optique de la vitrocéramique en fonction de la température de croissance T_c. **c.** (droite) Evolution en fonction de T_c de l'aire relative des bandes du spectre d'absorption de la vitrocéramique correspondant aux sites 4f et 6h dans l'apatite.

Concernant la proportion d'ions néodyme incorporés dans la phase cristalline des vitrocéramiques, nous n'avons pas déterminé de pourcentage d'incorporation entre les différentes phases à la différence des vitrocéramiques à base de zirconolite[101]. Cependant, les analyses EDX réalisées sur le verre résiduel ainsi que la comparaison des spectres d'absorption du verre parent et des vitrocéramiques tendent à indiquer une faible teneur en ions Nd^{3+} dans le verre résiduel[102].

Irradiations externes aux ions lourds pour simuler l'auto-irradiation α

Contexte et but de l'étude

Les phases cristallines riches en terres rares aptes à incorporer des actinides, comme c'est le cas de l'apatite silicatée $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O$, sont susceptibles de s'amorphiser et de gonfler de manière significative au cours du temps sous l'effet de l'auto-irradiation α et de conduire à une multi-fracturation des colis de verre en raison des contraintes locales produites. Cette fracturation à petite échelle qui conduirait à une augmentation de la surface spécifique de la matrice de stockage serait nuisible à ses capacités de confinement à long terme en raison de la

[101] Dans le cas des vitrocéramiques à base de zirconolite la RPE nous avait permis de suivre et de quantifier l'incorporation des ions Nd^{3+} dans les cristaux. En raison de la trop forte teneur en néodyme dans les cristaux d'apatite, cela n'a pas été possible dans le cadre de nos études sur les vitrocéramiques à base d'apatite.

[102] D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 143 ; D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant et al. *Opt. Mater.* 30 (2008) 1694.

plus grande surface de verre rendue accessible à l'eau aussi bien sous forme liquide que sous forme vapeur au cours du stockage géologique. Il est donc particulièrement important d'une part de bien comprendre comment la composition globale du verre peut affecter sa tendance plus ou moins marquée à la cristallisation (cela constitue l'objectif principal des travaux que nous avons menés sur les verres à haut taux de charge qui sont présentés dans la section suivante, §3.2.3), et d'autre part dans le cas où de tels cristaux incorporant des actinides se formeraient, savoir si ceux-ci sont dommageables ou non aux capacités de confinement de la matrice. Concernant ce dernier point, nous nous sommes principalement focalisés sur l'effet de l'amorphisation des cristaux d'apatite sur les risques de fracturation au moyen d'expériences d'irradiation externes aux ions lourds. Il est important de préciser que les contraintes locales dans la matrice dues au gonflement des cristaux seront d'autant plus fortes que leur taille sera grande. En effet, si on considère une particule sphérique de rayon R dans un verre dont le volume augmente de ΔV sous l'effet de l'irradiation (Fig. 33), les contraintes radiales σ_r et tangentielles σ_t à la distance r sont données par l'expression suivante[103] :

$$\sigma_r = -2\sigma_t = -\frac{1}{3}\frac{\frac{\Delta V}{V}}{\left(\frac{1+\nu_{RG}}{2E_{RG}}+\frac{1-2\nu_C}{E_C}\right)}\left(\frac{R}{r}\right)^3$$

avec $\Delta V/V$ le gonflement de la particule et ν et E respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young de la phase cristalline C et du verre résiduel RG entourant les cristaux.

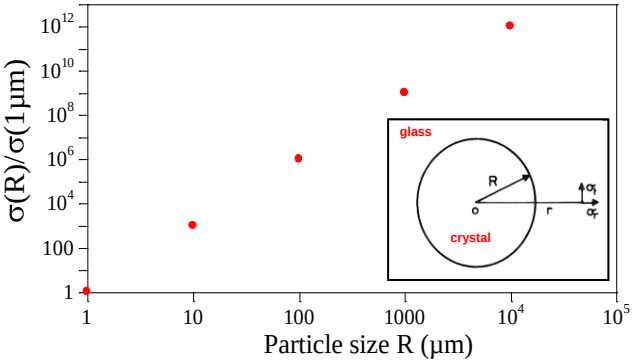


Figure 33. Evolution du rapport des contraintes dues au gonflement d'une particule sphérique de rayon R et d'une particule de rayon 1µm en fonction de R.

Comme les contraintes évoluent en R^3, on cherchera donc à limiter dans la mesure du possible la taille des cristaux incorporant des actinides dans une matrice de confinement, et ceci d'autant plus que leur tendance au gonflement sera marquée. En effet, la présence de gros cristaux pourrait entraîner l'apparition de fissures dans la matrice (Fig. 34a) comme cela a pu être mis en évidence expérimentalement dans matrices vitreuses partiellement cristallisées renfermant des cristaux riches en terres rares incorporant du curium (^{244}Cm) (Fig. 34b).

Afin d'étudier l'effet de l'auto-irradiation α due aux actinides susceptibles d'être incorporés au sein des cristaux d'apatite de type $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ nous avons réalisé des irradiations externes aux ions lourds de haute et faible énergie sur des échantillons de verre renfermant des cristaux d'apatite de tailles différentes (vitrocéramiques préparées dans des conditions différentes, Fig. 35b) et en parallèle sur des céramiques apatite de même composition que ces cristaux et sur du verre sans cristaux (verre de même composition de le verre résiduel présent autour des cristaux). Ces travaux ont fait l'objet d'une partie d'un travail de thèse (N. Chouard) en collaboration avec S. Peuget du CEA de Marcoule, que j'ai encadrée avec ma collègue O. Majérus de l'IRCP.

[103] M.V. Swain, *J. Non-Cryst. Solids* 38-39 (1980) 451.

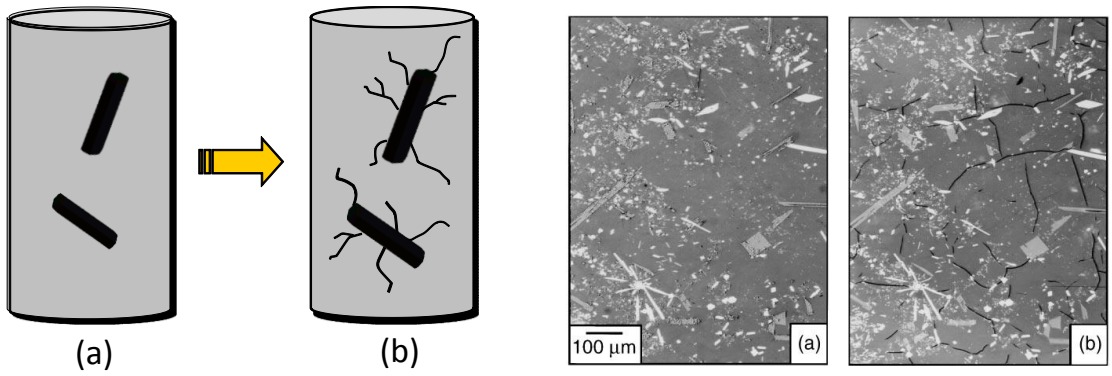


Figure 34. a. (gauche) Schéma montrant les risques de formation de fissures au cours du stockage dans la masse d'un verre nucléaire partiellement cristallisé (seuls 2 cristaux renfermant des actinides et gonflant au cours du temps - de (a) à (b) - sont présentés). **b** (droite) Effet de la décroissance α au cours du temps dans des particules cristallines renfermant du ^{244}Cm (auto-irradiation) et présentes dans un verre partiellement dévitrifié (doses reçues : (a) 6.10^{15}/g and (b) $2.4.10^{17}$/g). Phases cristallines présentes: $Ca_3(Gd,Cm)_7(SiO_4)_5(PO_4)O_2$ (apatite) et $(Gd, Cm)_2Ti_2O_7$ (pyrochlore) (W.J. Weber et al. *Ceramics in Nuclear Waste Management,* Eds T. D. Chikalla et J. E. Mendel, Springfield VA (1979) 294). On observe la formation de fissures dans le verre résiduel pour des doses élevées d'auto-irradiation.

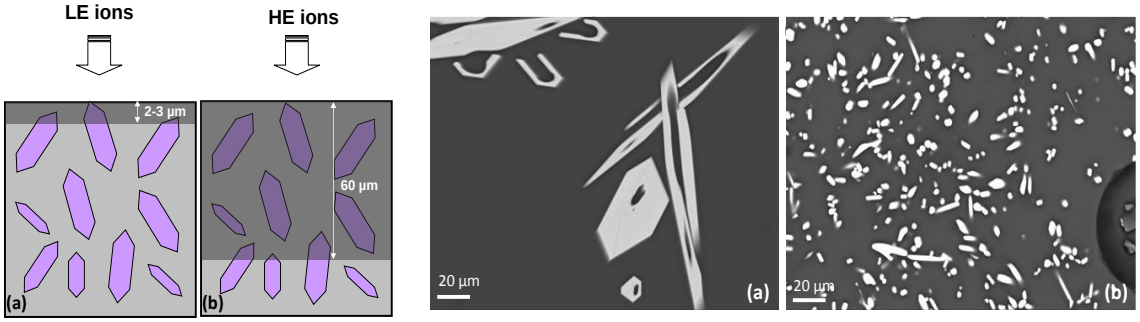


Figure 35. a. (gauche) Schéma comparant la profondeur d'irradiation par des ions lourds de faible énergie (LE, 1.9 - 6.75 MeV Au) et de haute énergie (HE, 995 MeV Xe) dans une vitrocéramique contenant des cristaux d'apatite (en violet). **b.** (droite) Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des vitrocéramiques apatite étudiées, (a) : avec une faible densité de gros cristaux, (b) avec une densité plus élevée de petits cristaux. Ces vitrocéramiques ont été obtenues à partir de la même composition de verre parent ($56,8SiO_2$-$10,2B_2O_3$-$5Al_2O_3$-$16,2Na_2O$-$8,2CaO$-$3,6Nd_2O_3$ mol%) : nucléation 604°C + croissance 30h 1050°C (massif (a) et poudre 80-125µm (b)). (N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater* (soumis))

Afin de pouvoir irradier suffisamment en profondeur les cristaux présents dans les vitrocéramiques il a été nécessaire d'utiliser des ions lourds d'énergie élevée (HE) car des ions lourds de plus faible énergie (LE) ne pénétraient pas suffisamment dans la matrice et conduisaient à une irradiation seulement au voisinage de la surface, épaisseur trop faible pour irradier de gros cristaux d'apatite dans leur globalité (Fig. 35a). Cependant, à la différence des irradiations LE de faible énergie qui déposent leur énergie principalement sous forme balistique (déplacement d'atomes), les irradiations HE de haute énergie interagissent avec la matière par dépôt d'énergie sous forme électronique (processus inélastiques d'ionisations et d'excitations électroniques). Les effets les plus importants de la décroissance α (nombreux déplacements atomiques et amorphisation consécutive) se rapprochant d'avantage de ceux produits par les irradiations LE (effets balistiques dus aux noyaux de recul au cours de la désintégration)[104], il était donc nécessaire de vérifier que les effets structuraux produits par les irradiations externes HE étaient voisins de ceux produits par les irradiations LE en dépit de leur natures différentes. Pour cela, avant de réaliser les expériences d'irradiation HE des vitrocéramiques apatite, des irradiations comparées LE et HE ont été menées à la fois sur une céramique apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ pure préparée par réaction à l'état solide et sur un verre de même composition de celle du verre résiduel présent autour des cristaux des vitrocéramiques et les matériaux

[104] Le dépôt d'energie sous forme électronique étant uniquement dû aux particules α le long de leur parcours.

irradiés ont été caractérisés à l'échelle structurale (DRX, Raman, EXAFS Nd) et de leur propriétés (dureté, gonflement).
Concernant la céramique $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, un gonflement et une baisse de dureté du même ordre ont été mis en évidence pour les deux types d'irradiation HE et LE dans le cas de fluences équivalentes (avec amorphisation, Fig. 36a). De plus, l'étude par spectroscopie Raman (Fig. 36b) et EXAFS de Nd de la céramique irradiée a montré que les structures amorphes obtenues par irradiations LE et HE étaient très similaires. En ce qui concerne le verre résiduel, une évolution structurale équivalente a été observée par spectroscopie Raman pour les deux types d'irradiation LE et HE correspondant à une augmentation de la température fictive du verre après irradiation en accord avec la littérature (dépolymérisation et diminution de la proportion d'unités BO_4)[105].

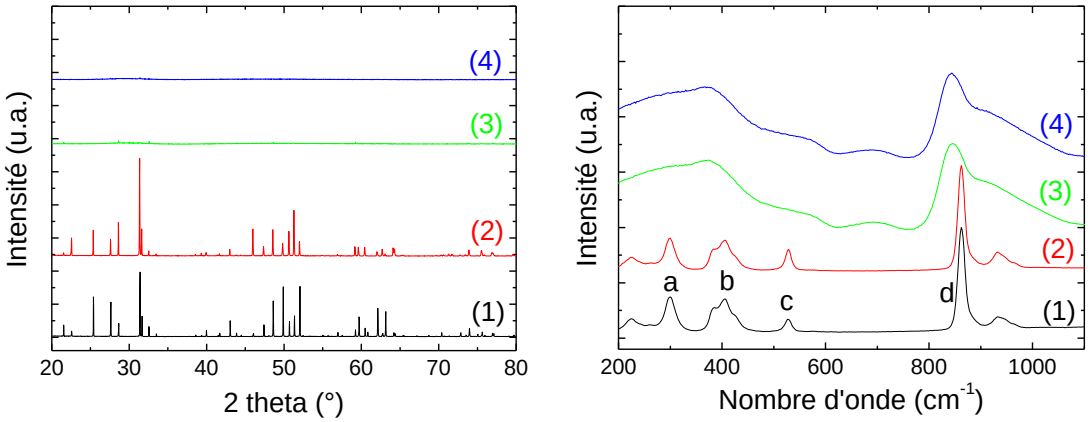


Figure 36. Evolution du diffractogramme RX (**a,** gauche) et du spectre Raman (**b**, droite) de la céramique apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ avant (1) et après irradiation à différentes fluences ((2) = 2×10^{11}, (3) = 2×10^{13} et (4) = 1×10^{14} Xe/cm^2) avec des ions lourds HE (Xe 90 MeV). Les bandes de vibrations situées entre 850 et 1000 cm^{-1} sont associées aux modes d'élongation des entités SiO_4 isolées (Q_0). Après irradiation à des fluences élevées on observe un décalage vers les basses énergies et un élargissement de la bande intense initialement située à 862 cm^{-1} ce qui peut s'expliquer par un allongement de la distance Si-O et une augmentation du désordre.

Par conséquent, l'ensemble de ces résultats d'irradiation pour les phases vitreuses et cristallines séparées a montré qu'on pouvait considérer que les irradiations HE et LE produisaient des dommages comparables tant au niveau macroscopique que structural et équivalents à ceux de l'auto-irradiation α bien que les interactions prépondérantes entre les ions et la matière soient différentes (collisions nucléaires pour LE et excitations électroniques pour HE). Il est donc apparu possible de simuler l'auto-irradiation α dans l'apatite au moyen d'irradiations avec des ions de haute énergie.
A partir de ces conclusions pour les phases séparées, des échantillons de vitrocéramiques apatite présentant des tailles de cristaux très différentes ont été préparés (Fig. 35b) et irradiées sur une profondeur d'environ 60 µm avec des ions lourds HE (Xe 995 MeV, Fig. 35a). Bien qu'une amorphisation des cristaux d'apatite ait été mise en évidence, nous n'avons pas observé de fissuration (Fig. 37a) dans le verre résiduel même pour la vitrocéramique contenant les gros cristaux d'apatite, contrairement à ce que nous attendions (apparition de contraintes dans le verre résiduel dues à l'amorphisation et au gonflement des cristaux), ceci en raison vraisemblablement de la relaxation des contraintes induite par l'amorphisation des cristaux dans la phase vitreuse au cours des irradiations externes (fluage du verre résiduel entourant les cristaux sous l'effet de l'irradiation, Fig. 37b). L'étude présentée ici révèle donc les limites des irradiations externes utilisées dans le but de simuler les dégâts causés par l'auto-irradiation α dans des matériaux polyphasés comme les vitrocéramiques. En effet, dans ce type de matériaux, les irradiations externes endommagent de façon homogène l'ensemble de l'échantillon, sans tenir compte de la répartition hétérogène réelle des éléments radioactifs au

[105] T. Charpentier et al. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, 6 (2016) 25499.

sein des différentes phases. Toutes les phases du matériau sont donc soumises artificiellement à une même dose d'irradiation, qui se trouve être, de plus, très importante dans un temps très court. Ceci peut donc favoriser les phénomènes de recuit et de fluage qui n'interviendraient certainement pas autant dans la réalité.

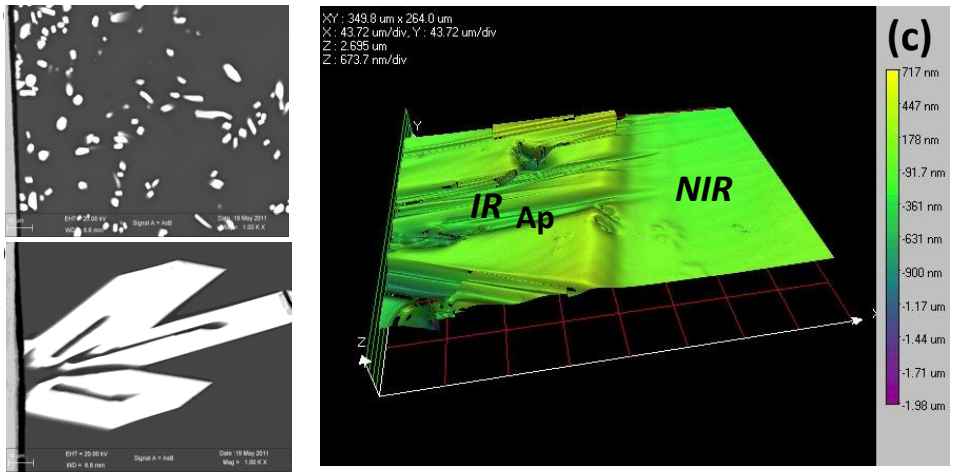


Figure 37. a. (gauche) Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons de vitrocéramiques apatite après irradiation aux ions lourds HE (Xe 995 MeV). **b.** (droite) Profil 3D de la surface de la vitrocéramique à gros cristaux irradiée aux ions lourds HE (Xe 995 MeV). Un cache en aluminium avait été placé avant irradiation sur la partie droite de l'échantillon (zone NIR). IR : zone irradiée, Ap : cristaux d'apatite. On observe sur ce profil 3D que les cristaux d'apatite semblent s'être « enfoncés » dans le verre après irradiation, ce qui serait dû au fluage de la phase vitreuse sous irradiation.

Bilan des études réalisées sur les vitrocéramiques à base d'apatite destinées au confinement des actinides mineurs

Au travers de l'ensemble de ces travaux, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des vitrocéramiques renfermant une densité élevée de cristaux d'apatite comme phase unique à partir de la cristallisation contrôlée d'un verre parent aluminoborosilicaté sodocalcique riche en terre rare. Bien qu'une forte proportion de sodium soit présente, seuls se forment des cristaux d'apatite calcique de type $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ permettant d'accueillir une plus forte proportion de terres rares que les cristaux de zirconolite. Comme pour les vitrocéramiques zirconolite, un effet important de la température de croissance des cristaux d'apatite a été mis en évidence au niveau de la distribution des cations dans les différents sites.

L'étude détaillée qui a été menée par irradiation externe aux ions lourds de diverses énergies a montré qu'on pouvait simuler l'effet de l'auto-irradiation α des actinides dans les phases séparées (verre, céramique apatite) au moyen d'ions de haute énergie permettant d'irradier en profondeur les vitrocéramiques. En revanche, l'existence d'un fluage probable dans le verre résiduel des vitrocéramiques apatite ne nous a pas permis de simuler par ce type d'irradiation l'effet du gonflement des cristaux sur la formation de microfissures.

L'ensemble de ces travaux a conduit à 3 publications[106] et 4 communications. De même que pour les vitrocéramiques à base de zirconolite, nous n'avons pas poursuivi les études sur ces vitrocéramiques suite à l'abandon en France de l'option de séparation poussée des actinides en vue de leur confinement spécifique. Cependant, comme des cristaux de type apatite riches en terres rares peuvent se former au cours du refroidissement des verres à haut taux de charge en déchets, nous avons continué à nous intéresser à l'effet de la composition et de la structure du verre sur la tendance à la cristallisation de cette phase (§3.2.3.3).

[106] D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 143 ; D. de Ligny, G. Panczer, D. Caurant et al. *Opt. Mater.* 30 (2008) 1694 ; N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater* (soumis)

3.2.3. Structure et tendance à la cristallisation de verres renfermant des ions à force de champ élevée

Les travaux présentés dans cette section concernent la plus grosse partie de mes activités de recherche sur la structure des verres. Je développerai ici les principaux résultats obtenus depuis 2001 jusqu'à aujourd'hui sur la structure et à la cristallisation des verres d'oxydes renfermant des cations à force de champ élevée comme les terres rares (TR^{3+}), le molybdène (Mo^{6+}) et le zirconium (Zr^{4+}). Je ne reviendrai pas ici sur mes travaux antérieurs qui ont également pu porter sur de tels types de verres, mais qui concernaient principalement l'étude des phénomènes de cristallisation et des cristaux formés, comme c'était le cas pour les matrices vitrocéramiques zirconolite et apatite présentées plus haut (§3.2.2.5 et 3.2.2.6). L'essentiel de ces activités a été mené en relation directe avec les acteurs du nucléaire (CEA, Areva, Andra) jusqu'en 2011 et se rapportaient à des matrices vitreuses de confinement (verres à haut taux de charge, verre UMo). Depuis 2012, les travaux que j'ai menés sur cette thématique ont trait à des études structurales fondamentales sur des compositions de verres beaucoup plus simples (verres binaires ou ternaires riches en ions terres rares) pouvant toutefois présenter un intérêt aussi bien dans le domaine du nucléaire que dans celui de l'optique. Par ailleurs, durant la période 2011-2017 j'ai également mené des études sur les vitrocéramiques industrielles à faible coefficient de dilatation renfermant des ions à force de champ élevée (Zr^{4+}, Ti^{4+}) comme agents nucléants[107] (Eurokera) et sur les préformes de fibres laser à base de silice renfermant des ions terres rares (Yb^{3+}) en faible concentration (thèse A. Barnini, iXblue)[108]. Ces deux dernières études ne seront pas abordées dans le présent mémoire.

L'ensemble de ces travaux m'a conduit à co-encadrer 6 thèses depuis 2001 (I. Bardez, A. Quintas, M. Magnin, N. Chouard, H. Trégouët, A. Barnini) et de nombreux stagiaires (Master, DEA, école d'ingénieurs). Ce n'est que tout récemment (début 2018), que j'ai repris une étude sur les verres de confinement en tant qu'encadrant d'une thèse (S. Achigar) réalisée à l'IRCP en collaboration avec le CEA de Marcoule, étude concernant cette fois des matrices vitreuses destinées à immobiliser des déchets provenant du démantèlement d'installations nucléaires.
Par ailleurs, de 2008 à 2012 j'ai participé avec ma collègue O. Majérus de l'IRCP à des études portant sur l'altération en milieu aqueux (immersion) de verres nucléaires simplifiés. Ces études qui ont été réalisées dans le cadre de plusieurs stages (dont 2 post-doctorats) ont conduit à 3 publications[109]. N'ayant pas été l'encadrant principal de ces travaux (qui étaient pilotés par O. Majérus), je ne les présenterai pas dans ce mémoire.

3.2.3.1. Les matrices vitreuses de confinement non spécifiques

Les études que nous avons menées durant un dizaine d'années (2001-2011) sur les matrices vitreuses de confinement se rapportaient à l'immobilisation de différents types de déchets de retraitement se présentant sous la forme de mélanges complexes d'éléments radioactifs et non-radioactifs :
- D'anciens déchets riches en molybdène provenant du retraitement de combustible UMo à base de molybdène utilisé en France dans les années 1960 (immobilisation dans un verre appelé *verre UMo*)

[107] M. Chavoutier, D. Caurant et al. *J. Non Cryst. Solids* 384 (2014) 15.
[108] A. Barnini, B. Cadier, G. Aka, D. Caurant et al. *Proceedings SPIE* vol. 10100 (2017); A. Barnini, T.Robin, D. Caurant et al. *Proceedings SPIE* vol. 10528 (2018).
[109] A. Tournié, G. Lefèvre, M-N. Rager, S. Walmé, D. Caurant, P. Barboux, *J. Colloid Interf. Sci.* 400 (2013) 161; O. Majérus, T. Gérardin, G. Manolescu, P. Barboux, D. Caurant, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Science Technol. B* 55 (2014) 261 ; O. Majérus, N. Li, J-B. Beaudouin, G. Manolescu, D. Caurant, P. Barboux, T. Charpentier, D. de Ligny, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1265 (2010) 251.

- Des déchets qui seront issus dans les années à venir du retraitement de nouveaux types de combustibles nucléaires d'oxyde d'uranium plus enrichis en ^{235}U que le combustible actuel afin de prolonger sa durée de séjour en réacteur (combustible à haut taux de combustion). Cela engendrera après utilisation et retraitement des solutions de déchets plus concentrées que celles qui sont actuellement confinées dans le verre nucléaire R7T7 produit à La Hague (immobilisation dans des verres dits *à haut taux de charge*).

Pour toutes ces études, nous avons systématiquement cherché à étudier et à comprendre l'effet de changements de composition de la matrice vitreuse sur la solubilisation en son sein des éléments à force de champ élevée (TR^{3+}, Mo^{6+}) présents dans les déchets. Pour cela, nous avons mis en œuvre en parallèle :
- une approche multi-spectroscopique pour suivre l'évolution structurale du réseau vitreux d'accueil et l'environnement des ions TR^{3+} et Mo^{6+},
- un suivi de la tendance à la cristallisation et à la séparation de phase de ces verres.

Ces travaux ont été menés à l'aide de simulants non radioactifs et essentiellement sur des compositions de verres simplifiées par rapport aux verres nucléaires réels envisagés pour confiner les déchets réels. L'objectif de l'ensemble de ces études était de déterminer les paramètres clés de compositions (et de comprendre leur action structurale) permettant de contrôler les risques de cristallisation au cours du refroidissement des fontes de verre nucléaire après coulée (Fig. 38) en vue de l'éviter ou tout au moins de l'orienter dans une direction non dommageable aux capacités de confinement à long terme de la matrice de stockage. On a cherché à éviter en particulier la cristallisation de phases très peu durables chimiquement et susceptibles d'accueillir dans leur structure des éléments radioactifs (tel que le césium) mobiles vers la biosphère au cours du stockage ou d'une phase d'accueil des actinides qui pourrait conduire à une multi-fracturation des colis au cours du temps sous l'effet de l'auto-irradiation α, en particulier si la taille des cristaux formés est importante.

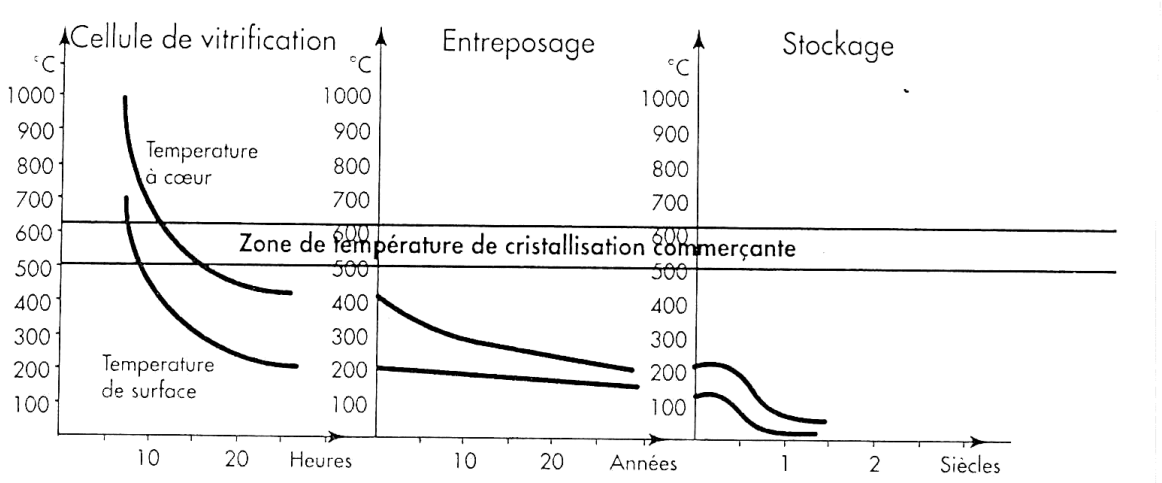


Figure 38. Evolution au cours du temps de la température interne (à cœur) et externe (en surface) d'un colis de verre nucléaire de type R7T7 après coulée en conteneur métallique[110]. C'est essentiellement au cours des premières 24h, c'est-à-dire tant que le cœur du colis se trouve à une température comprise entre la température de transition vitreuse T_g et la température de liquidus, que des risques de cristallisation existent. Cependant, il est intéressant de noter que pendant une durée relativement longue (plusieurs dizaines d'années) la température en cœur de colis va demeurer à plusieurs centaines de degrés en raison de la radioactivité.

3.2.3.2. Les verres à haut de charge : contexte et objectif des études

Afin de réduire le taux de renouvellement des combustibles en réacteur, il est envisagé en France d'augmenter le taux d'enrichissement en isotope ^{235}U fissile dans les pastilles d'oxyde

[110] N. Jacquet Francillon, *Actes des jounées VERRE*, Université d'Eté CEA Valrhô (1997).

d'uranium, passant ainsi par exemple d'un taux de 3,5-3,7% à 4,9%[111]. Cette augmentation du taux de combustion du combustible nucléaire générera après retraitement des déchets bien plus concentrés en produits de fission (et donc en particulier en terres rares et en molybdène qui sont des produits de fission abondants) et en actinides mineurs qu'il faudra confiner durablement. Afin de ne pas augmenter en proportion la quantité de verre nucléaire produite et donc le nombre de colis à stocker, cela nécessite la mise au point d'une nouvelle composition de verre nucléaire borosilicaté différente de celle du verre nucléaire R7T7. En raison de la plus forte teneur en déchets et donc du dégagement thermique plus important au cours de l'entreposage et du stockage (Fig. 38), ce type de verre devra présenter une température de transition vitreuse plus élevée[112] en plus d'une capacité d'accueil supérieure à celle du verre actuel. Comme ce type de matrice vitreuse doit permettre d'immobiliser une charge plus élevée de déchets que les verres actuels, on parle de verre de confinement à haut taux de charge (HTC)[113].
L'objectif des travaux que nous avons réalisés sur ce type de verre a eu pour but principal de comprendre la structure du réseau vitreux aluminoborosilicaté et la façon dont s'incorporaient les ions terres rares (TR^{3+}) et molybdène (Mo^{6+}) en son sein. En particulier, il était important de bien comprendre comment les différents oxydes constitutifs de la matrice (SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, oxydes alcalins et alcalino-terreux, ZrO_2) influaient sur la structure du réseau vitreux et sur l'environnement des ions terres rares ou du molybdène, et comment ces évolutions structurales locales affectaient la solubilité de ces éléments dans le verre et en particulier leur tendance à la cristallisation ou à la séparation sous forme de phases riches en terres rares (apatite silicatée) ou de molybdates.

3.2.3.3. Incorporation des terres rares dans les verres

Je présenterai dans cette section quelques-uns des principaux résultats obtenus lors de nos travaux de structure-cristallisation sur les différents types de verres riches en terres rares : les verres nucléaires simplifiés à haut taux de charge (aluminoborosilicates contenant des alcalins et des alcalinoterreux) et les verres binaires (borates) et ternaires (borosilicates) de terres rares. Rappelons que les terres rares constituent une des familles de produits de fission les plus abondantes dans le combustible nucléaire usagé et renferment principalement celles du début de la série de La à Sm (c'est-à-dire les plus grosses, le néodyme étant la plus abondante de ces terres rares et une de celles qui se rapproche le plus des actinides mineurs trivalents en tant que simulant, Tableau 1). Notons par ailleurs que globalement les terres rares ne posent pas de problèmes importants au niveau radioactivité, car d'une part ce sont des éléments peu solubles en milieu aqueux et qui seront peu mobiles vers la biosphère au cours du stockage et d'autre part la proportion de radio-isotopes est faible. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué à plusieurs reprises, le problème des terres rares vient de leur force de champ élevée qui peut conduire à une solubilité limitée au sein des verres et à la cristallisation de phases susceptibles d'accueillir les actinides, ce qui pourrait être problématique si cette cristallisation n'est pas contrôlée.

[111] Rappelons qu'en France on distingue différents types de combustibles UOX : le combustible UOX1 élaboré à partir d'uranium naturel enrichi à 3,25 % en ^{235}U et taux de combustion moyen de 33 GWj/t, le combustible UOX2 élaboré à partir d'uranium naturel enrichi à 3,7 % en ^{235}U et taux de combustion moyen de 45 GWj/t, et le combustible UOX3 élaboré à partir d'uranium naturel enrichi à 4,5 % en ^{235}U et taux de combustion moyen de 55 GWj/t.
[112] La température au cœur des colis ne devant pas dépasser la température de transition vitreuse, afin qu'au cours de l'entreposage et du stockage, tout risque de cristallisation soit évité.
[113] Lors de nos études, ce type de verre devait incorporer une quantité de déchets plus importante que le verre R7T7 (de l'ordre de 22,5 contre 18,5 % massiques respectivement) tout en restant homogène.

Les terres rares dans les verres nucléaires à haut taux de charge simplifiés

Démarche expérimentale

Ces travaux que nous avons réalisés sur les verres HTC simplifiés riches en terres rares (mais sans molybdène)[114] ont fait l'objet de 2 thèses successives (I. Bardez, soutenue en 2004 et A. Quintas, soutenue en 2007) et de diverses collaborations (T. Charpentier CEA Saclay, D. de Ligny LPCML Lyon, A. Kidari CEA Marcoule, D. Neuville IPGP, Paris). Elles ont été menées essentiellement sur des verres aluminoborosilicatés à 7 oxydes autour de la composition simplifiée suivante (mol%) : 61,81 SiO_2 - 3,05 Al_2O_3 - 8,94 B_2O_3 - 14,41 Na_2O - 6,33 CaO - 1,90 ZrO_2 - 3,56 TR_2O_3 dérivant d'une composition plus complexe[115]. Cette composition renferme environ 16 % massiques de TR_2O_3 qui était la valeur visée lors de ces études par le CEA pour les verres HTC (dans les compositions simplifiées les terres rares introduites simulent l'ensemble du spectre des terres rares présentes dans les déchets et également les actinides mineurs).
Pour bien comprendre l'impact structural des différents oxydes (nature et teneur) sur le réseau vitreux, l'environnement et la solubilité des terres rares, plusieurs séries de verres dérivés du verre précédent ont été préparées et étudiées afin de répondre à des questions structurales et de cristallisation précises, en faisant varier notamment la teneur et la nature des terres rares, la teneur, la proportion relative et la nature des alcalins et alcalino-terreux, ainsi que la teneur en Al_2O_3, B_2O_3 et ZrO_2. Toutes ces séries de verres ont été caractérisées à l'aide d'une approche multi-spectroscopique afin d'obtenir des informations complémentaires sur la structure globale du réseau vitreux (spectroscopies Raman, RMN ^{29}Si, ^{11}B, ^{27}Al, ^{23}Na)[116] et sur l'environnement local et le rôle structural des terres rares (absorption optique et EXAFS au seuil L_{III} de Nd^{3+}, fluorescence Eu^{3+}). Afin de disposer de la « signature spectroscopique » (optique, EXAFS) de l'ion Nd^{3+} dans des environnements vitreux simplifiés, nous avions également synthétisé des verres simples références de structure connue d'après la littérature et contenant du néodyme (silicates alcalins, borates alcalins, aluminosilicate de néodyme, métaborate de néodyme…). La comparaison de ces « signatures » avec celles obtenues pour les différentes séries de verres avec du néodyme dérivées du verre HTC s'est avérée particulièrement utile pour comprendre l'environnement des ions Nd^{3+} dans ces verres bien plus complexes.
La tendance à la cristallisation de ces verres a été systématiquement étudiée afin de rendre compte du caractère plus ou moins soluble des terres rares, soit par refroidissement lent de la fonte à une vitesse proche de celle des verres nucléaires industriels après coulée au cœur des colis[117], soit par traitement de nucléation et croissance à partir du verre trempé.
Je ne présenterai ci-dessous que quelques-uns des résultats les plus marquants obtenus au cours de ces travaux concernant d'une part l'effet de la teneur et de la nature des terres rares, et d'autre part l'effet de la teneur en aluminium (caractère peralcalin-peralumineux du verre), en cherchant dans tous les cas à corréler cristallisation (solubilité des terres rares) et structure du verre.

Rôle structural et incorporation des terres dans le verre HTC simplifié

Effet de la teneur en oxyde de terres rares

Au cours de ces études il est clairement apparu que les ions terres rares jouaient un rôle de modificateur au sein du verre HTC simplifié en créant des atomes d'oxygène non-pontants

[114] L'impact de la présence simultanée de terres rares et de molybdène sera présenté plus bas (§3.2.3.4).
[115] I. Bardez, D. Caurant et al. *Nucl. Sci. Eng.* 153 (2006) 272.
[116] Les études RMN des verres avec terres rares ont été réalisées avec du lanthane (La^{3+} $4f^0$) qui à la différence du néodyme (Nd^{3+} $4f^3$) n'est pas paramagnétique.
[117] C'est au cours de ce refroidissement (Fig. 38) et plus particulièrement lorsque le liquide surfondu se trouve à une température comprise entre la température de liquidus et de transition vitreuse que des risques de cristallisation sont à craindre.

(NBOs), en accord avec les résultats de XPS[118] et de dynamique moléculaires relatifs à des systèmes silicatés simples présentés dans la littérature[119]. En effet, l'ajout de teneurs croissantes de Nd_2O_3 ou La_2O_3 au verre HTC engendre une dépolymérisation du réseau vitreux, comme mis en évidence par spectroscopie Raman[120] (formation d'entités Q_3(Nd), Fig. 39) et confirmé par RMN du silicium. De plus, la comparaison des spectres optiques et EXAFS du néodyme avec ceux de verres simples étalons renfermant du néodyme a clairement montré que dans le verre HTC les ions Nd^{3+} étaient localisés dans un environnement dépolymérisé très voisin de celui existant dans des verres de silicates alcalins (Fig. 40).

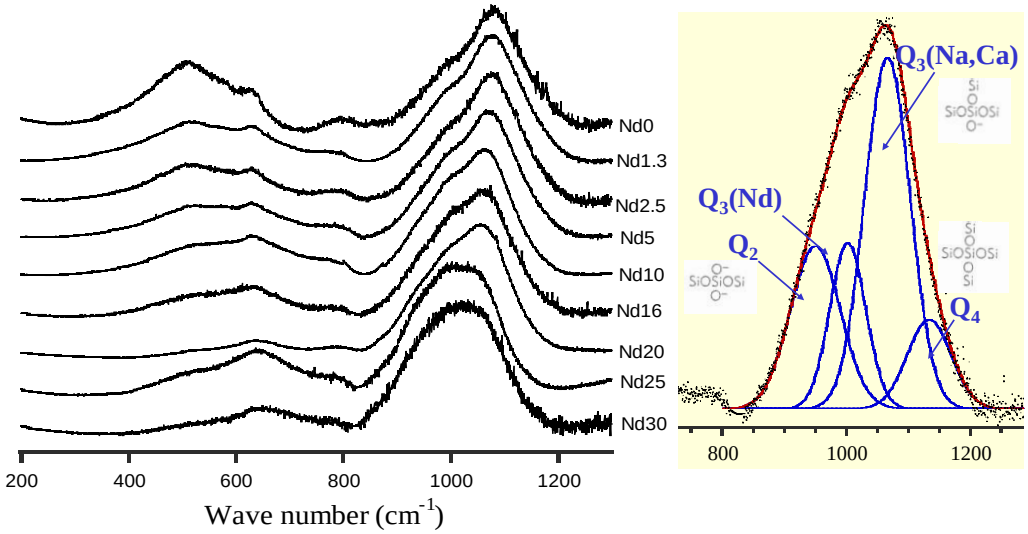


Figure 39. Evolution des spectres Raman du verre HTC simplifié pour des teneurs croissantes en Nd_2O_3 (de 0 à 30% massiques), avec à droite un exemple de déconvolution du massif associé aux vibrations d'élongation des unités SiO_4 (Q_n) pour le verre Nd16 (16% massiques Nd_2O_3). L'ajout progressif de Nd_2O_3 induit un déplacement vers les basses fréquences du massif situé à 850-1250 cm^{-1} traduisant la formation croissante d'entités Q_n dépolymérisées (Q_3(Nd), Q_2). De même, le décalage vers les hautes fréquences du massif situé vers 500 cm^{-1} (associé aux vibrations de flexion Si-O-Si) traduit une dépolymérisation du réseau silicaté.

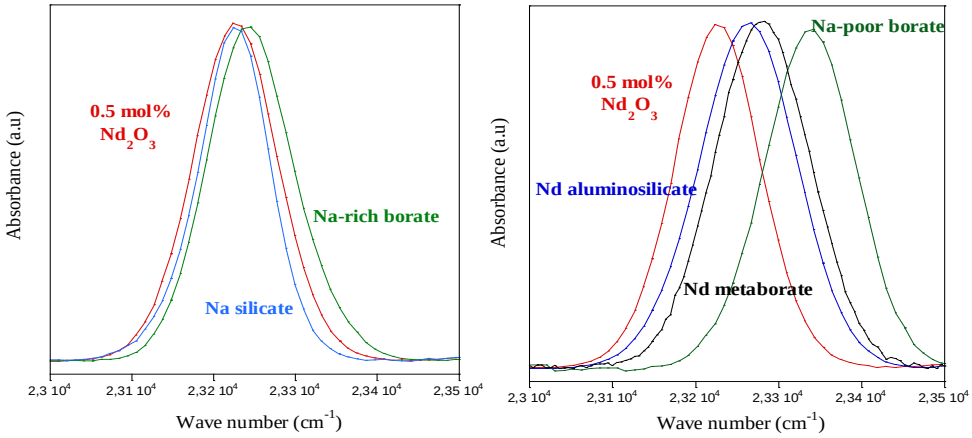


Figure 40. Comparaison des spectres d'absorption optique du néodyme (transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) enregistrés à 10K dans un verre HTC simplifié contenant 0,5 mol% Nd_2O_3 et dans différents verres simples de référence contenant du néodyme (D. Caurant, *Optics and Spectroscopy* 116 (2014) 667). On constate que la position de la bande d'absorption $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ dans le verre HTC est très proche de celle des ions Nd^{3+} dans un verre de silicate alcalin. La position de cette bande est sensible à la covalence de la liaison Nd-O et par conséquent à la distance moyenne Nd-O : son énergie augmente lorsque le caractère covalent de la liaison Nd-O diminue (par exemple lorsque le nombre d'atomes d'oxygène pontants (BOs) dans l'environnement des cations Nd^{3+} augmente).

[118] A. Mekki et al. *Phys. Chem. Glasses* 43 (2002) 41.
[119] B. Park et al. *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2002) 220 ; Bonamartini Corradi et al. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1185.
[120] I. Bardez, D. Caurant et al. *Nucl. Sci. Eng.* 153 (2006) 272 ; I. Bardez, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 320; D. Caurant, *Optics and Spectroscopy* 116 (2014) 667.

À la lumière de cet ensemble de résultats structuraux pour le verre HTC, nous avons proposé que les cations terres rares TR^{3+} étaient préférentiellement localisés dans des régions dépolymérisées silicatées du réseau vitreux, près des atomes d'oxygène non-pontants et des cations modificateurs à force de champ plus faible (Na^+, Ca^{2+}) (voir modèle structural Fig. 41), par analogie avec le modèle du réseau continu aléatoire modifié de Greaves[121] pour les verres de silicates alcalins. Dans ces régions riches en NBOs, les ions TR^{3+} fortement chargés réussissent plus aisément à satisfaire leur environnement en trouvant suffisamment de NBOs (dont une partie importante a été produite par l'introduction d'oxydes alcalins et alcalino-terreux dans la structure) et d'ions modificateurs alcalins et alcalino-terreux pour assurer localement la compensation de charge autour d'eux. En l'absence de ces oxydes modificateurs il est bien connu que les ions terres rares peuvent se séparer rapidement du réseau silicaté. C'est le cas bien connu du système binaire SiO_2-TR_2O_3, pour lequel lorsqu'on ajoute des teneurs croissantes en oxyde de terres rares à SiO_2, cela conduit à une forte démixtion du liquide fondu ou surfondu, en une phase très riche en oxyde de terres rares au sein d'une phase riche en silice[122]. Ces différentes observations sont en accord avec des résultats de dynamique moléculaire de la littérature sur des verres de silicates de sodium contenant des terres rares qui ont mis en évidence l'association préférentielle des ions TR^{3+} avec les NBOs alors que les ions Na^+ ont dans leur sphère de coordination à la fois des NBOs et des BOs[123].
Concernant l'aluminium et le bore dans le verre HTC simplifié, alors que l'ajout de teneurs croissantes en terres rares (La_2O_3) n'affecte pas l'environnement de Al qui reste seulement sous la forme d'entités AlO_4^- d'après la RMN ^{27}Al, le bore est très affecté par l'ajout de terres rares. En effet, une nette diminution de la proportion de bore en coordinence 4 a été mise en évidence par RMN ^{11}B (Fig. 42) traduisant l'existence d'une compétition entre la terre rare et le bore pour leur association avec les cations Na^+ permettant leur compensation de charge locale dans la structure du verre (Fig. 41a). L'ajout d'ions terres rares en teneurs croissantes tend donc à déplacer une fraction des ions modificateurs compensant initialement les unités de bore tétraédriques des régions polymérisées (PR Fig. 41a) vers les régions dépolymérisées du réseau vitreux (DR Fig. 41a).

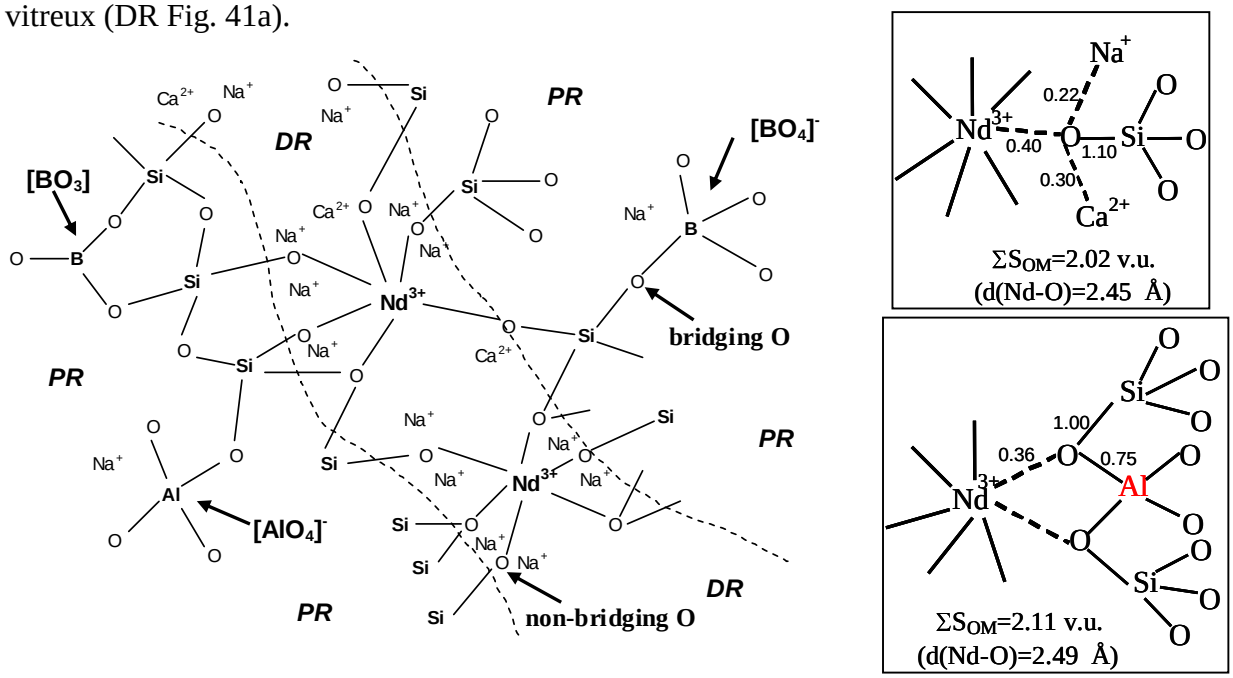


Figure 41. **a.** (gauche) Proposition de schéma structural du verre HTC simplifié montrant les ions Nd^{3+} préférentiellement incorporés dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux (DR) riches en atomes d'oxygène

[121] G.N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 203.
[122] R. Miller et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 653; N.A. Toropov et al. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 5 (1961) 739.
[123] J. Du et al. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2263.

non-pontants (NBOs) et en ions Na^+ et Ca^{2+} (verre de composition peralcaline). Les unités BO_3, BO_4^- et AlO_4^- sont également représentées, ces deux dernières étant préférentiellement compensées par les ions Na^+. **b.** (droite) Environnement local possible des ions Nd^{3+} au sein des verres étudiés : (haut) connexion au réseau silicaté par formation d'atomes d'oxygène non-pontants (cas des verres peralcalins) (bas) rôle de compensateur de charge près des entités AlO_4^- (cas des verres peralumineux). Les valeurs numériques indiquées près des liaisons correspondent aux valences des liaisons et les distances d(Nd-O) correspondent aux distances déterminées par EXAFS (D. Caurant et al. *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*, Nova Science Publishers (2009)). Les ions Na^+ and Ca^{2+} ions facilitent donc l'incorporation des ions Nd^{3+} dans la structure du verre en formant des NBOs par réaction acido-basique[124] entre Na_2O ou CaO et SiO_2 (selon le concept d'oxyacidité de Lux[125] et Flood et al. [126] relatif à l'échange d'anions O^{2-} entre les oxydes basiques et les oxydes acides). Ces NBOs contribuant à la sphère de coordination des ions TR^{3+}, les ions Na^+ et Ca^{2+} demeurant ensuite au voisinage des liaisons Si-O-La pour compenser localement l'excès de charge négative. De même, c'est par réaction acido-basique que l'oxyde de terres rares TR_2O_3 (oxyde basique également mais moins que Na_2O et CaO) transfert la totalité de ses anions O^{2-} au réseau vitreux mais cela ne conduit pas à suffisamment de NBOs pour permettre sa solubilisation.

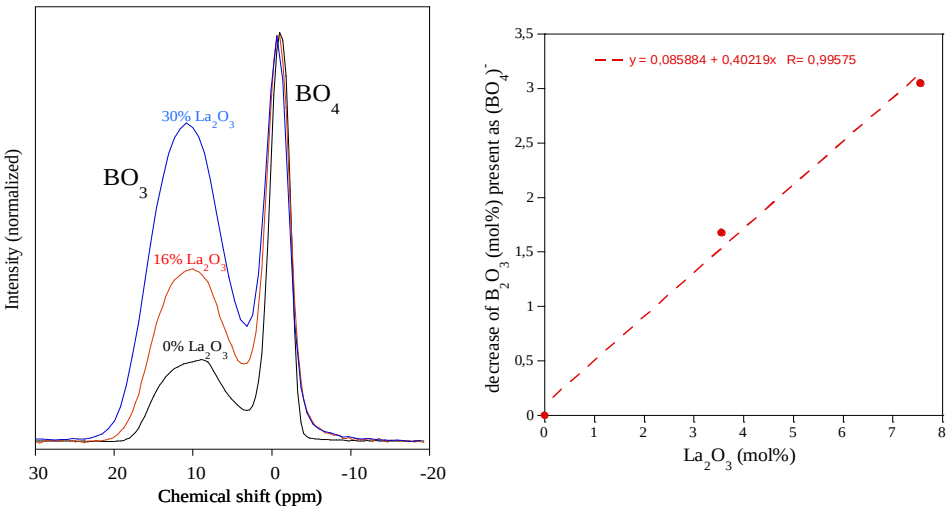


Figure 42. a. (gauche) Evolution des spectres RMN ^{11}B (11,75T) du verre simplifié HTC en fonction de la teneur en La_2O_3 (spectres normalisés à l'intensité de la contribution des unités BO_4). **b.** (droite) Evolution de la quantité de B_2O_3 dans la composition présente sous la forme d'unités BO_4, d'après la RMN ^{11}B. L'introduction de 1 mole La_2O_3 conduit ainsi à la disparition de 0,4 moles de B_2O_3 présent initialement sous forme BO_4 rendant ainsi disponible 0,4 mole de Na_2O pour l'incorporation des ions La^{3+}.

A partir de la composition des verres, des résultats RMN ^{11}B et ^{27}Al et du rôle structural mis en évidence pour les ions terres rares (Fig. 41a), il a été possible d'estimer d'une part la quantité totale de compensateurs de charges (Na_2O + CaO) nécessaire et celle disponible pour incorporer la totalité du néodyme pour les différentes teneurs en Nd_2O_3 (Fig. 43). Il apparaît qu'il y a une bonne corrélation entre la tendance du liquide surfondu à cristalliser au refroidissement sous forme d'apatite ($Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$) et le manque de compensateurs de charges disponibles pour solubiliser les ions Nd^{3+} (Fig. 43).

[124] La basicité d'un verre est reliée à la facilité des atomes d'oxygène du réseau vitreux à céder des électrons (disponibilité moyenne de la charge négative des anions oxygène) lors de l'introduction d'un cation. Un oxyde M_nO_m sera d'autant plus basique au sein d'un verre qu'il aura une tendance plus marquée à libérer des anions O^{2-} dans la structure. Cela correspond à une faible tendance du cation $M^{2m/n+}$ à attirer les électrons (faible électronégativité). C'est le cas des oxydes modificateurs (alcalins, alcalino-terreux…). Ils sont d'autant plus basiques que la force de champ du cation est faible.

[125] H. Lux, *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 293.

[126] H. Flood et al. *Acta Chem. Scand.* 1 (1947) 592.

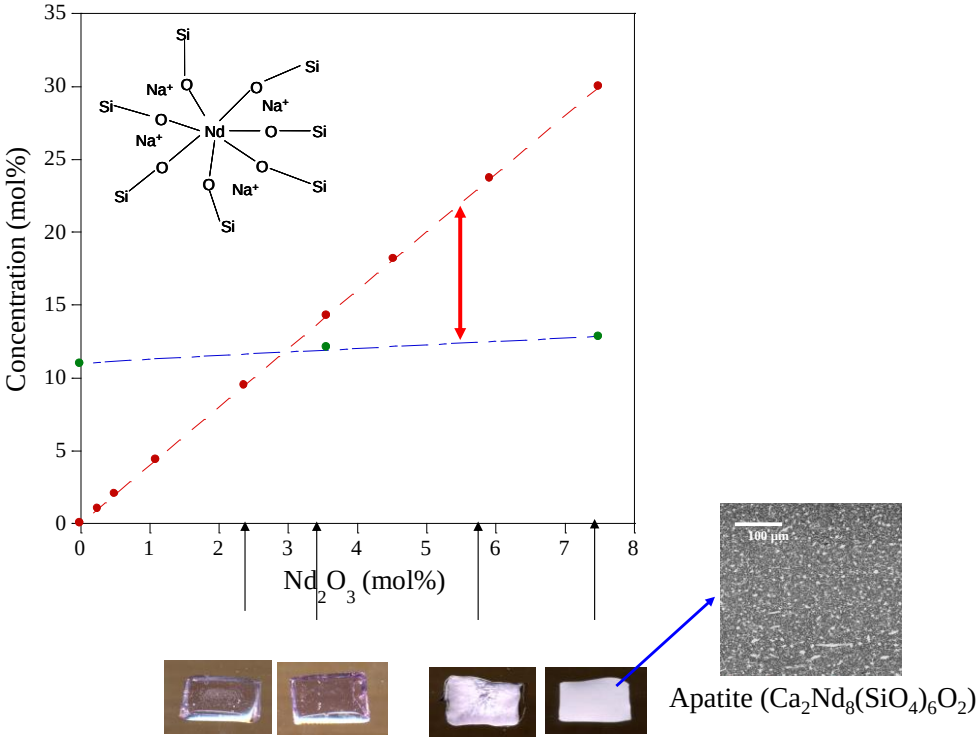


Figure 43. Evolution de la quantité de Na_2O + CaO : (courbe rouge) nécessaire pour la compensation de charge des ions Nd^{3+} dans les régions dépolymérisées (DR, Fig. 42a), dans ce cas 4 moles de (Na_2O + CaO) sont nécessaires pour permettre l'incorporation de 1 mole de Nd_2O_3[127] et (courbe bleue) quantité de (Na_2O + CaO) effectivement disponible pour la compensation de charge des ions Nd^{3+} dans les régions dépolymérisées DR en tenant compte de la compensation de charge des unités $(AlO_4)^-$, $(BO_4)^-$ et $(ZrO_6)^{2-}$ (les deux premières unités nécessitant chacune 0,5 moles de (Na_2O + CaO) et 1 mole pour l'entité au zirconium[128]). En bas de la figure sont présentés les échantillons obtenus après refroidissement lent depuis l'état fondu pour différentes teneurs en Nd_2O_3 et un cliche MEB (électrons rétrodiffusés) pour l'échantillon contenant 30% massiques de Nd_2O_3 (cristallisation d'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$). On constate qu'au-dessus de 3-4 mol% (16-20 % massiques) il n'y a plus suffisamment de compensateurs de charge (Na_2O + CaO) disponibles pour permettre l'incorporation de polyèdres isolés d'ions Nd^{3+} dans les régions riches en NBOs, l'écart entre les deux courbes (flèche rouge) augmentant fortement, cela peut expliquer la tendance de plus en plus marquée du liquide à cristalliser pour ces teneurs en Nd_2O_3.

Effet de la nature de la terre rare

Afin d'aller plus avant dans l'étude du verre HTC simplifié, nous nous sommes penchés sur l'effet de la nature de la terre rare à la fois sur la structure du verre et sa tendance à cristalliser sous forme de phases riches en terres rares. En faisant varier de manière très large la nature de la terre rare (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Yb, Lu), il est apparu que la structure du réseau vitreux était assez peu modifiée (Raman, RMN pour les verres avec La et Lu)[129]. Par contre, nous avons montré que le comportement en cristallisation dépendait très fortement de la nature de la terre rare introduite. Ainsi, au cours du refroidissement lent du liquide surfondu la formation de la phase apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ est apparue d'autant plus fortement favorisée que le rayon ionique de la terre rare est proche de celui de l'ion Ca^{2+} qui rentre également dans les cristaux d'apatite (Figs. 44 et 45). Ainsi, ce sont les terres rares Pr, Nd et Sm, qui sont par ailleurs parmi les plus abondantes dans les solutions de retraitement, qui conduisent à un maximum de cristallisation.

[127] Pour incorporer chaque ion Nd^{3+} sous forme de polyèdres isolés (coordination 7 d'après l'EXAFS, schéma structural donné en haut de la Fig. 43) dans le réseau vitreux, 7 NBOs sont nécessaires : 3 NBOs étant fournis par Nd_2O_3 et 4 NBOs par (Na_2O + CaO) (réaction acido-basique avec le réseau silicaté).
[128] Le zirconium se trouve en coordinence 6 dans notre verre simplifié (résultats EXAFS Zr).
[129] A. Quintas, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 49 (2008) 192 ; A. Quintas, D. Caurant et al. *Verre* 14(3) (2008) 47.

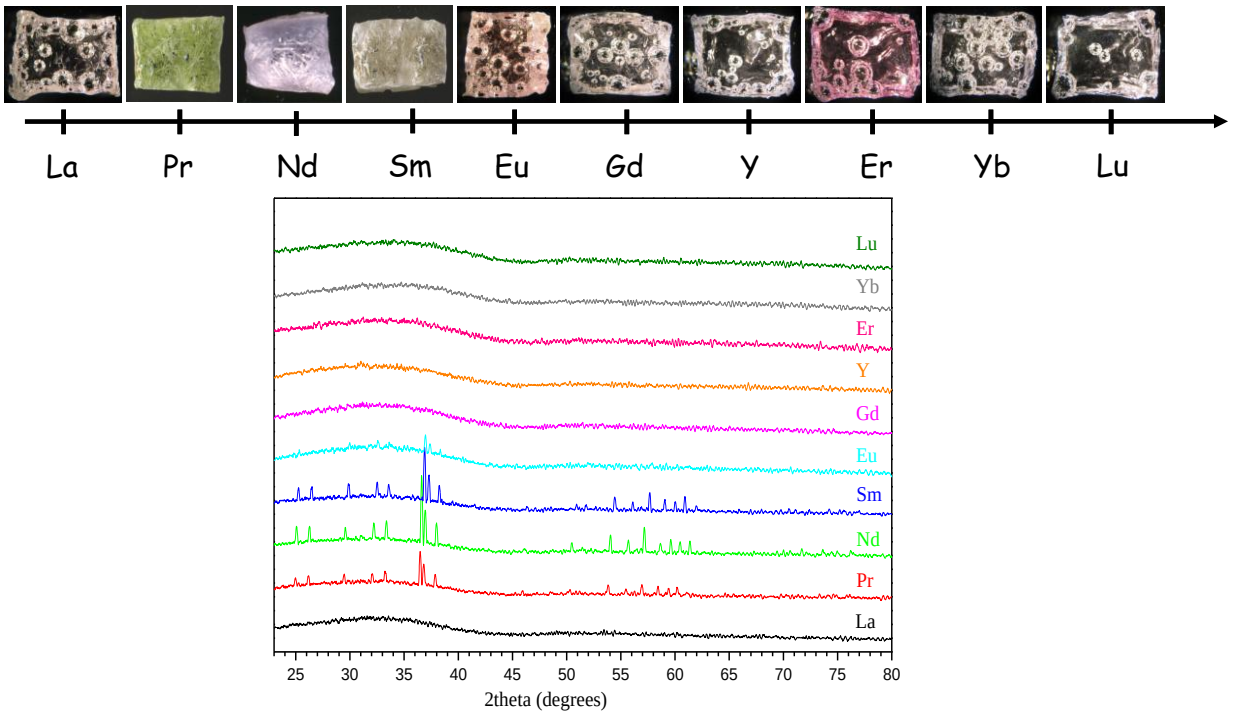


Figure 44. Evolution de l'aspect des échantillons et de leur diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la nature de la terre rare (de Y à Lu), après refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu. Toutes les raies de diffraction sont dues à des cristaux d'apatite de composition proche de $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$

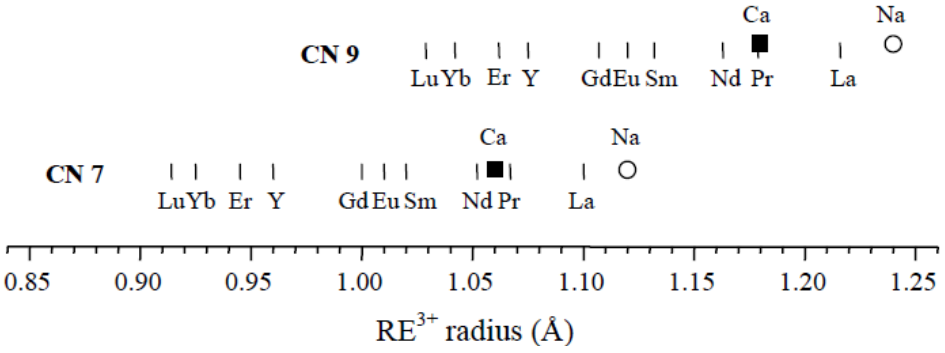


Figure 45. Evolution du rayon des ions terres rares TR^{3+} (RE^{3+}) en coordinence 7 (CN7) et 9 (CN9) correspondant aux deux types de sites d'accueil (respectivement 6h et 4f, Fig. 30) disponibles dans la structure des cristaux d'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$. Les rayons des ions Ca^{2+} (■) et Na^{+} (○) pour ces mêmes coordinences sont également donnés

Il est intéressant d'observer que la substitution totale du calcium par d'autres ions alcalino-terreux (M'^{2+} = Mg^{2+}, Sr^{2+}et Ba^{2+}) dans un verre HTC simplifié avec du néodyme entraine une suppression de la cristallisation de la phase apatite (Fig. 46) et on peut constater à nouveau, comme pour la série de verres à terre rare variable, que c'est lorsqu'il y a accord entre les rayons des cations TR^{3+} (ici Nd^{3+}) et M'^{2+} que la phase apatite cristallise facilement (Fig. 47). Pour l'application de confinement de déchets envisagée ici, il est donc souhaitable de diminuer le taux de calcium afin de réduire la propension du verre à la cristallisation. Cependant, la présence de calcium est indispensable pour assurer une bonne durabilité chimique du verre.
Afin de rendre compte de la forte sensibilité de la tendance à la cristallisation de l'apatite dans le verre HTC simplifié à la fois avec la nature de la terre rare (Fig. 44) et de l'ion alcalino-terreux (Fig. 46), nous avons proposé une explication sur la base de considérations thermodynamiques et cinétiques de stabilité pour un germe d'apatite au sein du liquide surfondu (Fig. 48). La formation au sein du liquide surfondu de germes d'apatite de structure désordonnée serait favorisée lorsque les rayons ioniques de l'ion alcalino-terreux et celui de l'ion terre rare (deux ions pouvant partager les mêmes sites cristallographiques dans la structure

apatite, Fig. 30) sont proches (Figs. 45 et 47), ce qui est le cas des ions Ca^{2+} et Nd^{3+}. Cela permet aussi d'expliquer pourquoi c'est l'apatite calcique et non l'apatite sodique qui se forme dans le verre sodocalcique (Fig. 45).

.

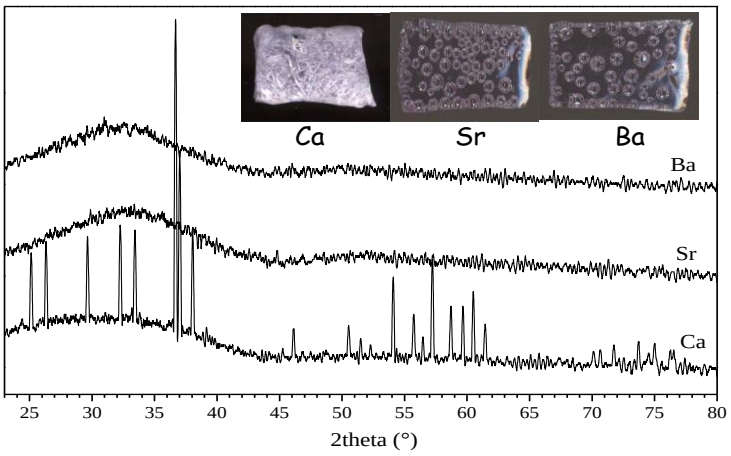


Figure 46. Evolution de l'aspect des échantillons et de leur diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la nature de l'alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba), après refroidissement lent à 1°C/min depuis l'état fondu. Toutes les raies de diffraction sont dues à des cristaux d'apatite de composition proche de $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$.

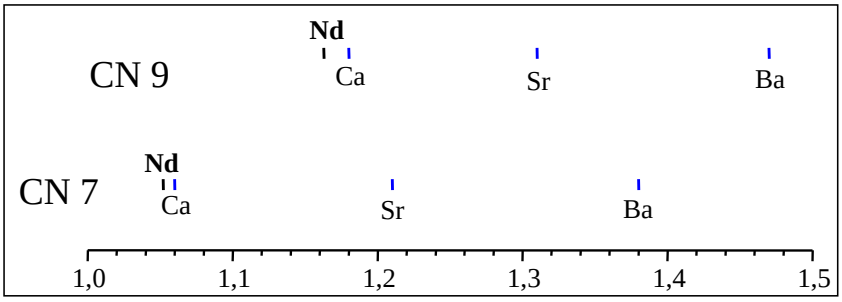


Figure 47. Evolution du rayon des ions alcalino-terreux (M' = Ca, Sr, Ba) en coordinence 7 (CN7) et 9 (CN9) correspondant aux deux types de sites d'accueil (respectivement 6h et 4f, Fig. 30) disponibles dans la structure des cristaux d'apatite $M'_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$. Le rayon de l'ion Nd^{3+} pour ces mêmes coordinences est également donné.

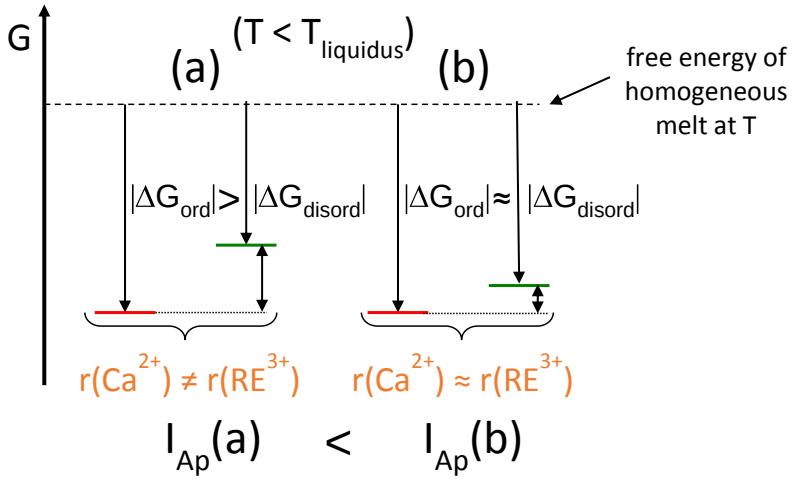


Figure 48. Proposition de la variation d'énergie libre due à la formation d'un germe d'apatite au sein du liquide surfondu ($T < T_{liquidus}$) en fonction de l'ordre ou du désordre d'occupation des sites cationiques 6h et 4f au sein de sa structure par les cations Ca^{2+} et TR^{3+} (RE^{3+} sur la figure). On suppose qu'un germe ordonné sera de plus basse énergie libre qu'un germe désordonné, cependant si la différence de rayons ioniques entre Ca^{2+} et TR^{3+} est faible nous proposons qu'un germe de structure désordonnée[130] sera plus stable (b) que dans le cas où cette différence est

[130] Dans notre étude sur les vitrocéramiques à base d'apatite (§3.2.2.4.4) nous avions vu qu'en fonction de la température de croissance il était possible d'obtenir des cristaux d'apatite plus ou moins désordonnée (Fig. 36).

importante (a) en raison de l'existence de contraintes structurales conduisant à une augmentation de l'énergie libre du germe. Du point de vue thermodynamique il sera donc plus facile de former un germe désordonné dans le cas (b). De plus, à partir du liquide désordonné on peut penser qu'il est plus probable cinétiquement de former un germe désordonné qu'ordonné. Ces différentes hypothèses conduiraient ainsi à une vitesse de nucléation I_{Ap} de l'apatite plus grande dans le cas (b) que dans le cas (a) en accord avec les résultats expérimentaux.

Effet de la teneur en Al_2O_3 (caractère peralcalin / peralumineux du verre)

Après avoir présenté l'effet de la nature et de la teneur en terres rares sur la structure et la cristallisation du verre HTC simplifié, voici quelques-uns des résultats les plus marquants concernant l'impact de la teneur en Al_2O_3 sur ce même verre. Une étude équivalente (non abordée dans ce mémoire) a été réalisée en se focalisant sur l'effet de la teneur en B_2O_3[131].
En faisant varier la teneur en alumine[132] dans le verre HTC, il est apparu qu'en plus de leur rôle de modificateur (formation de NBOS, Fig. 41a), les ions TR^{3+} pouvaient également jouer un rôle de compensateur de charge au voisinage des unités AlO_4^- dans le réseau vitreux (Fig. 41b). C'est le cas dans les compositions peralumineuses (R > 50) pour lesquelles les ions Al^{3+} ne disposent pas de suffisamment d'ions alcalins et alcalino-terreux pour compenser la charge négative de l'ensemble des unités AlO_4^- présentes. Ces modifications structurales ont été mises en évidence en suivant d'une part l'environnement de l'aluminium (RMN ^{27}Al) et de la terre rare (absorption optique et EXAFS).
Ainsi il est apparu que pour les verres peralcalins (R > 50), les ions Al^{3+} sont très majoritairement présents sous forme d'entités AlO_4^- et sont compensés par les ions Na^+ et Ca^{2+} (RMN ^{27}Al Fig. 49, RMN ^{23}Na), et que la proportion d'unités tétraédriques BO_4^- diminue à mesure que le caractère peralcalin s'affaiblit (RMN ^{11}B), intervenant simultanément avec une repolymérisation du réseau vitreux (RMN ^{29}Si). Cette évolution structurale est due au fait qu'en diminuant R, la quantité d'ions Na^+ et Ca^{2+} disponibles pour former des unités tétraédriques BO_4^- et des NBOs dans les tétraèdres SiO_4 diminue. Au sein de ces verres peralcalins, plus la teneur en alumine est importante, plus l'environnement du néodyme est polymérisé et contraint (diminution de la proportion de NBOs disponibles), et plus sa tendance à se séparer du liquide surfondu en cristallisant sous forme d'apatite au cours de refroidissement est marquée (Fig. 49).

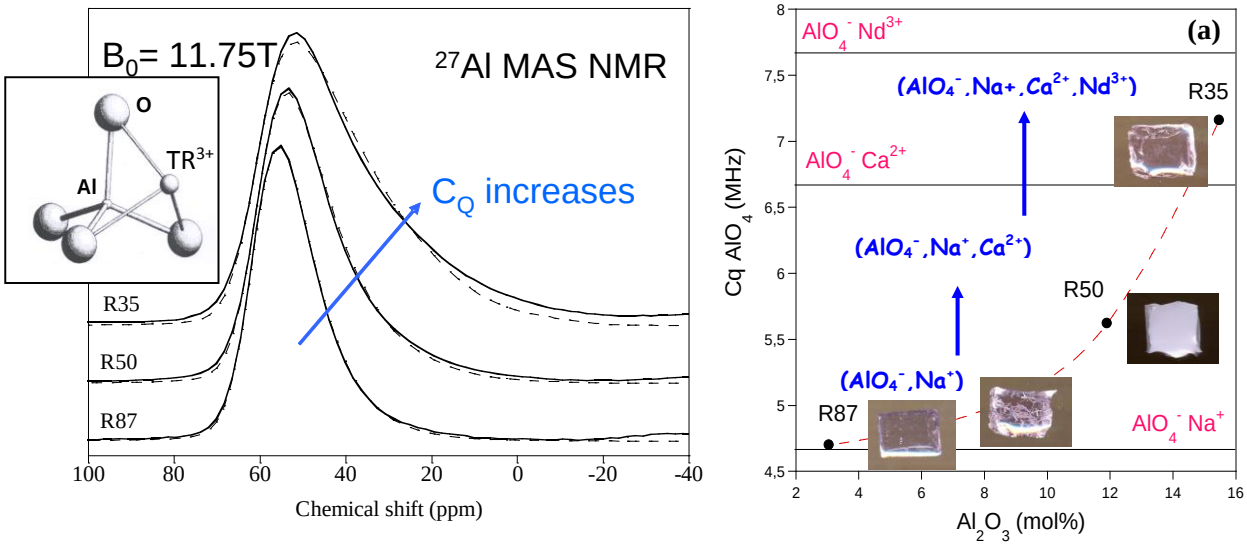


Figure 49. Effet de l'ajout de teneurs croissantes en Al_2O_3 aux dépens de la teneur totale en (Na_2O + CaO) dans un verre aluminoborosilicaté contenant environ 16% en masse de La_2O_3 (verre HTC simplifié) sur le spectre RMN ^{27}Al (gauche) et sur l'environnement des entités AlO_4^- présentes dans le verre (ici est reportée à droite la constante de couplage quadrupolaire C_q extraite à partir des spectres RMN MAS ^{27}Al des verres) : R87 (R=87%, peralcalin), R50 (R=50%, metalumineux) et R35 (R=35%, peralumineux). Sont également reportées les valeurs de Cq

[131] O. Majérus, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2744.
[132] C'est en fait le rapport R = 100.[([Na_2O]+[CaO])/([Na_2O]+[CaO]+[Al_2O_3]) qui a varié de R=100 (sans Al_2O_3) à R=35 (verre peralumineux).

obtenues à partir de verres de référence dans lesquels les entités AlO_4^- sont compensées uniquement par les cations Na^+, Ca^{2+} ou La^{3+} (lignes horizontales). Les photographies des échantillons obtenus après refroidissement à 6°C/min depuis l'état fondu sont également présentées dans le cas où TR = Nd. On observe d'abord la formation de cristaux d'apatite (R<50), puis le verre devient totalement opaque en raison d'une séparation de phase sans cristallisation (R50) puis le verre redevient totalement transparent (R35).

Dans le cas des verres peralumineux (R < 50), les ions Al^{3+} se trouvent en proportion excédentaire par rapport aux ions Na^+ et Ca^{2+}, mais sont néanmoins toujours présents majoritairement sous forme d'entités AlO_4^- d'après la RMN. Ceci est dû au fait qu'une fraction des ions TR^{3+} se trouve localisée au voisinage des entités AlO_4^- en tant que compensateur de charge. Cela a été mis en évidence en suivant, par RMN ^{27}Al , l'évolution de la constante de couplage quadrupolaire C_q des entités AlO_4^- le long de la série à R variable[133] (Fig. 49). Cette évolution peut se comprendre de la façon suivante: lorsque R diminue, les entités AlO_4^- qui sont initialement préférentiellement compensées par les ions Na^+ deviennent partiellement compensées par les ions Ca^{2+} puis par les ions TR^{3+} lorsque la teneur en ions Na^+ et Ca^{2+} devient insuffisante. Cela s'appuie également sur nos résultats EXAFS du néodyme (Fig. 50a). En effet, pour le verre peralumineux R35, le spectre EXAFS est fortement modifié par rapport aux verres peralcalins : on observe une augmentation de la distance d(Nd,O) et des deuxièmes voisins (probablement aluminium) sont mis en évidence à plus courte distance que pour les verres peralcalins en accord avec les schémas structuraux présentés Fig. 41b. De fortes évolutions sont également mises en évidence au niveau des spectres d'absorption optique confirmant une modification importante de l'environnement du néodyme et traduisent une augmentation de la distance Nd-O moyenne (Fig. 50b). Il est important de noter que le verre peralumineux présente une très faible tendance à la cristallisation ou à la séparation de phase (Fig. 49) ce qui peut être attribué au rôle de diluant peut jouer l'aluminium pour les ions terres rares au sein du réseau vitreux. En revanche pour le verre R50 (métalumineux), pour lequel il y a juste la quantité nécessaire d'ions Na^+ et Ca^{2+} pour compenser les unités AlO_4^-, les ions Nd^{3+} se séparent du réseau vitreux par démixtion (Fig. 49).

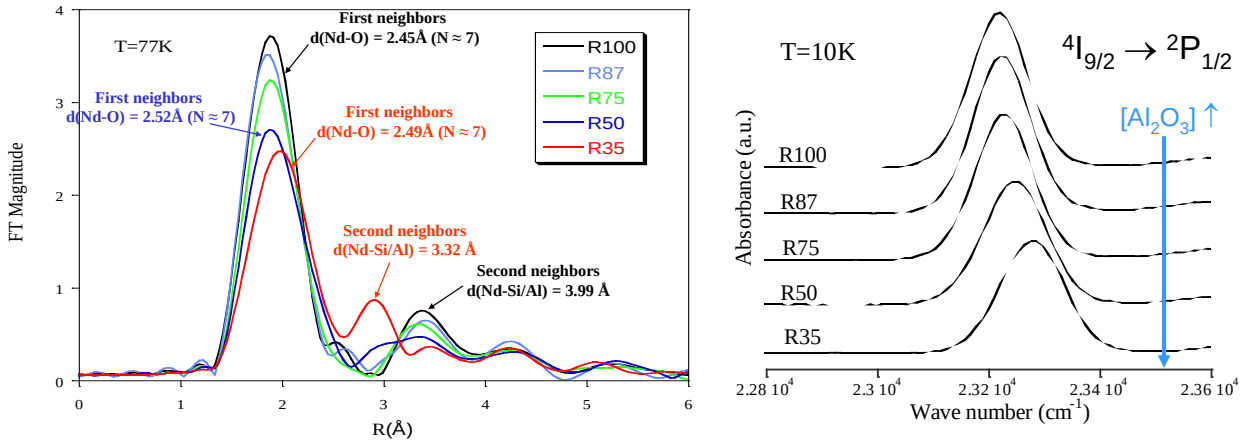


Figure 50. a. (gauche) Evolution de la transformée de Fourier des spectres EXAFS du néodyme (T=77K) des verres à R variable. Les premiers voisins correspondent à des atomes d'oxygène et les deuxièmes voisins correspondent vraisemblablement à des atomes de silicium pour les verres peralcalins et en partie à des atomes d'aluminium pour le verre peralumineux (R35, spectre rouge). **b.** (droite) Evolution du spectre d'absorption optique des ions Nd^{3+} (transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) pour les mêmes verres (T=10K).

A travers cette étude on a donc mis évidence un effet très important et non monotone de la teneur en Al_2O_3 sur la solubilité des ions terres rares, clairement relié à l'évolution de leur environnement :

[133] L'augmentation de Cq avec R traduit une distorsion croissante des tétraèdres AlO_4^- et une augmentation du gradient de champ électrique au niveau des noyaux ^{27}Al en fonction de la force de champ des compensateurs de charge ($Na^+ < Ca^{2+} < TR^{3+}$).

- En augmentant la teneur en Al_2O_3 tout en restant peralcalin, on diminue la solubilité des ions TR^{3+} et on accroît la tendance du liquide surfondu à cristalliser en apatite (c'est cet effet que nous avions utilisé pour choisir des compositions de vitrocéramiques à base d'apatite §3.2.2.6).
- En passant dans le domaine peralumineux, la solubilité des ions TR^{3+} croît car ces derniers tendent à se disperser dans le réseau vitreux comme compensateurs de charge de l'aluminium excédentaire et la tendance à la cristallisation ou à la séparation de phase du liquide au refroidissement disparaît.

Bilan des travaux portant sur les terres rares dans les verres simplifiés à haut taux de charge

Ces travaux réalisés sur une période étendue (2001-2012) concernaient l'étude de l'incorporation des terres rares (produits de fission très abondants et également simulants des actinides mineurs) dans des verres à haut taux de charge. L'ensemble des résultats obtenus apparaît très important au niveau de l'application nucléaire du fait de la mise en évidence d'éléments permettant de comprendre comment la formulation agit sur la structure du verre et en particulier sur l'environnement et la distribution des ions terres rares, et donc sur leur solubilisation dans le réseau vitreux. En outre, ces résultats ont également une portée plus fondamentale au niveau de la structure des verres contenant des terres rares et de la relation structure-cristallisation, ils peuvent par ailleurs intéresser d'autres domaines d'application comme l'optique.

L'impact de chacun des oxydes de la composition du verre HTC simplifié, à la fois sur sa structure (réseau vitreux aluminoborosilicaté, distribution des compensateurs de charge, environnement des ions terres rares) et sur sa tendance à solubiliser les terres rares (cristallisation plus ou moins marquée de phases riches en terres rares) a été étudié au moyen d'une approche multi-spectroscopique. Il a été mis en évidence que lorsqu'il y a suffisamment de compensateurs de charge alcalins et alcalino-terreux disponibles (compositions peralcalines), les ions terres rares s'incorporent dans des zones dépolymérisées (i.e. riches en NBOs) du réseau vitreux créées en partie par les oxydes alcalins et alcalino-terreux. Cependant, lorsque la teneur en terres rares ou en Al_2O_3 devient trop élevée, la quantité de compensateurs de charge disponibles devient insuffisante pour solubiliser la totalité des ions terres rares et la séparation voir la cristallisation (apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$) d'une phase riche en terres rares est favorisée au sein du liquide surfondu. Toutefois, dans le cas de compositions peralumineuses, la quantité totale d'oxydes alcalins et alcalino-terreux étant insuffisante pour permettre l'incorporation de la totalité de l'aluminium sous forme d'entités AlO_4^- dans le réseau vitreux, les ions terres rares jouent alors un rôle de compensateurs de charge vis à vis de ces dernières ce qui favorise leur solubilisation. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que lorsque les rayons ioniques de la terre rare et de l'alcalino-terreux M' sont voisins, la cristallisation d'apatite $M'_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ est favorisée. Une explication prenant en compte la structure des germes a été proposée. D'autres travaux non présentés dans ce mémoire ont montré que l'introduction de teneurs croissantes en B_2O_3 dans le verre HTC simplifié conduisait également à une forte évolution de l'environnement et de la distribution des ions terres rares.

Ces différentes études structurales et de cristallisation ont fait l'objet de deux thèses (I. Bardez, A. Quintas) dont j'étais l'encadrant principal, menées en collaboration avec le CEA de Marcoule et Areva, et de deux stages de DEA. L'ensemble de ces travaux, particulièrement riches en résultats, a conduit à 19 publications[134] et 33 communications.

[134] I. Bardez, D. Caurant et al. *Nucl. Sci. Eng.* 153 (2006) 272 ; I. Bardez, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 320 ; A. Quintas, O. Majérus, D. Caurant et al. *J. Amer. Ceram. Soc.* 90 (2007) 712 ; A. Quintas, T.

Les terres rares dans les verres boratés et borosilicatés sans modificateurs

Les travaux présentés dans la section précédente concernaient l'incorporation de terres rares en concentration élevée au sein de verres aluminoborosilicatés en présence d'oxydes alcalins et alcalino-terreux. Il était apparu que la présence de ces oxydes modificateurs pouvait grandement faciliter l'incorporation des terres rares dans le réseau vitreux (compositions peralcalines, Fig. 41a). Dans la présente section, je présenterai les principaux résultats structuraux et de cristallisation que nous avons obtenus depuis 2013 pour des verres bien plus simples de borates (B_2O_3-TR_2O_3) et de borosilicates (B_2O_3-SiO_2-TR_2O_3) dans lesquels l'oxyde de terres rares est le seul oxyde modificateur présent. Ces travaux ont fait suite à ceux sur les verres HTC. Comme c'était le cas dans les études portant sur les verres nucléaires présentés dans la section précédente, nous avons adopté ici une approche multi-spectroscopique pour remonter à la structure des verres. Bien que ces études peuvent présenter un intérêt dans le domaine nucléaire car on retrouve dans la composition des verres étudiés certains des principaux oxydes rencontrés dans les verres de confinement, celles-ci ont été réalisées dans un contexte purement fondamental. En outre, ce type de verres pourrait présenter un intérêt dans le domaine des matériaux actifs pour l'optique (dopage pas des ions terres rares apportant des propriétés de luminescence).
Ces études ont fait l'objet d'une thèse (H. Trégouët) soutenue en 2016 (financement par la région Ile de France, DIM oxyMORE) dont j'étais le principal encadrant avec ma collègue O. Majérus et d'une collaboration avec l'ICMCP (L. Cormier) et le CEA de Saclay (T. Charpentier) pour une partie des études structurales. Elles ont également conduit à une coopération avec un chercheur russe (D. Pytalev) dans le cadre d'un programme d'échange de chercheurs CNRS-Académie des Sciences de la Fédération de Russie. Ces études se poursuivent encore aujourd'hui afin d'affiner nos modèles structuraux (diffusion des rayons X et des neutrons, dynamique moléculaire). Afin d'étendre la connaissance sur ce type de verres simples, l'étude d'autres systèmes vitrifiables très riches en terres rares a soit démarré (aluminoborates) ou est prévue à moyen terme.

Contexte et objectif des études réalisées

L'existence probable dans les verres HTC étudiés dans les sections précédentes, d'interactions entre le bore et les ions terres rares, et la tendance de ces dernières à se séparer sous forme d'une phase vitreuse riche en bore dans le cas où la teneur en bore dans le verre est importante (étude réalisée sur une série de verres à teneurs croissantes en B_2O_3 non présentée dans ce mémoire[135]), nous ont incité à étudier d'un point de vue purement fondamental la structure et la cristallisation de verres d'oxydes très simples (binaires et ternaires) contenant à la fois du bore et des terres rares en quantité importante (B_2O_3-TR_2O_3 et SiO_2-B_2O_3-TR_2O_3), sans oxydes modificateurs autres que les terres rares.
Dans un premier temps, des verres binaires du système B_2O_3-TR_2O_3 (TR = La ou Nd) ont été préparés par fusion + trempe (domaine vitrifiable du binaire autour de la composition métaborate $3B_2O_3.TR_2O_3$, Fig. 51a) et étudiés dans le but de comprendre comment les ions terres rares agissent et s'insèrent dans le réseau borate de ces verres. Bien qu'un certain nombre

---

Charpentier, O. Majérus, D. Caurant et al. *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 613 ; A. Quintas, O. Majérus, M. Lenoir, D. Caurant, et al. *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 98 ; A. Quintas, D. Caurant et al. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 49 (2008) 192 ; A. Quintas, D. Caurant, et al. *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1895 ; A. Quintas, D. Caurant et al. *Verre* 14(3) (2008) 47; O. Majérus, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2744 ; D. Caurant, *Optics and Spectroscopy* 116 (2014) 667; N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 219; N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 671 (2016) 84; A. Quintas, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 714 (2017) 47; A. Quintas, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 719 (2017) 383; I. Bardez, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 807 (2003) 157 ; D. Caurant et al. *Adv. Mater. Res.* 39-40 (2008) 19; D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1265 (2010) 89.

[135] O. Majérus, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2744.

de travaux structuraux assez anciens aient été reportés dans la littérature sur ce type de verres[136], ceux-ci se basent essentiellement sur les spectroscopies vibrationnelles (IR, Raman) et ne renseignent que partiellement sur la structure du réseau boraté et pas du tout sur l'environnement et la distribution des ions terres rares. Seul une courte publication plus récente aborde ce point[137]. La composition métaborate qui correspond à un composé défini à fusion congruente du diagramme de phase (TRB_3O_6) facilement vitrifiable par fusion-trempe a fait l'objet d'une attention particulière notamment en ce qui concerne sa structure et sa cristallisation (mécanisme et cinétique, différences structurales entre verre et phase cristallisée). Dans un deuxième temps, l'effet de l'ajout d'un second oxyde (SiO_2), ayant un rôle de formateur, aux verres binaires de borates de terres rares précédents a été examiné et nous avons étudié l'extension du domaine vitrifiable, ainsi que la structure et la tendance à la cristallisation des verres dans ce système étonnamment très peu étudié.

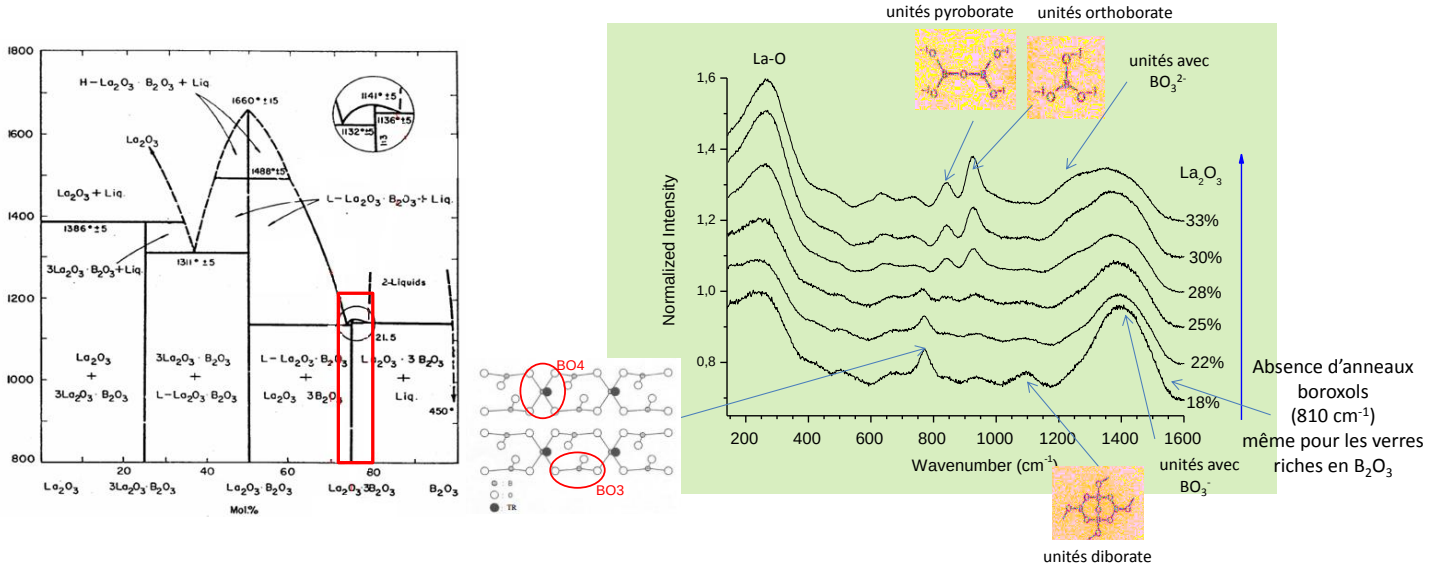


Figure 51. a. (gauche) Diagramme de phase B_2O_3-La_2O_3 montrant l'extension du domaine vitreux déterminé suite à notre étude (de 18 à 33 mol% La_2O_3, en rouge) autour de la composition métaborate ($La_2O_3.3B_2O_3$). On note l'existence d'un fort domaine d'immiscibilité à l'état liquide pour les compositions riches en B_2O_3. **b.** (droite) Evolution des spectres Raman des verres B_2O_3-La_2O_3 en fonction de leur teneur en La_2O_3 avec attribution des différentes bandes.

Strucure des verres B_2O_3-TR_2O_3

L'évolution de la structure du réseau vitreux boraté en fonction de la teneur en terres rares (La_2O_3) a été suivie par spectroscopie RMN et Raman (Fig. 51b). Il apparaît très clairement en Raman que lorsque la teneur en La_2O_3 augmente l'intensité des bandes associées aux groupes renfermant des unités BO_4 diminue alors que celle des bandes associées aux groupes renfermant des unités BO_3 avec 2 ou 3 NBOs augmente. En particulier, pour les verres avec une teneur supérieure à 25 mol% La_2O_3 une forte croissance de la dépolymérisation du réseau boraté est mise en évidence (groupes orthoborates et pyroborates). Toutes ces observations sont en accord avec le rôle d'oxyde modificateur de La_2O_3. Par RMN ^{17}O pour la composition métaborate (25 mol% La_2O_3) enrichie, une proportion importante de NBOs (38%) a été mise en évidence en accord avec ce qu'il est possible d'estimer (39.8%) à partir de la connaissance du pourcentage de La_2O_3 dans le verre et de son rôle de modificateur ainsi que de la proportion d'unités BO_4 déterminée par RMN ^{11}B. De plus, il a été montré qu'en dépit de la teneur très

[136] I. N. Chakraborty et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 368; K. Terashima et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2903
[137] A. Kajinami, et al. *J. Alloys Compds* 408-412 (2006) 1238

élevée en lanthane dans ce verre, il n'existait pas d'ions oxygène libres (ions oxygène non connectés au réseau boraté) dans le limite de détection de la RMN ^{17}O.
Afin de suivre l'évolution de l'environnement des ions terres rares au sein des verres binaires nous avons substitué le lanthane par le néodyme et enregistré les spectres d'absorption optique (Fig. 52a,b). D'après l'évolution de la position de la bande associée à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ il apparait que la distance moyenne Nd-O diminue lorsque la teneur en terre rare augmente dans le binaire. Cela peut s'expliquer à la fois par la diminution de la proportion d'unités BO_4 et l'augmentation de la concentration en NBOs dans le verre, ces deux types d'entités négatives étant compensées par la charge positive des ions Nd^{3+} (Fig. 52c) : la distance Nd-O étant plus grande dans le cas de la compensation de charge de Nd^{3+} par (BO_4^-) que lorsque Nd^{3+} compense un NBO. Cela confirme la forte dépolymérisation du réseau boraté. Cette évolution structurale de l'environnement des ions terres rares est résumée dans la Fig. 54.

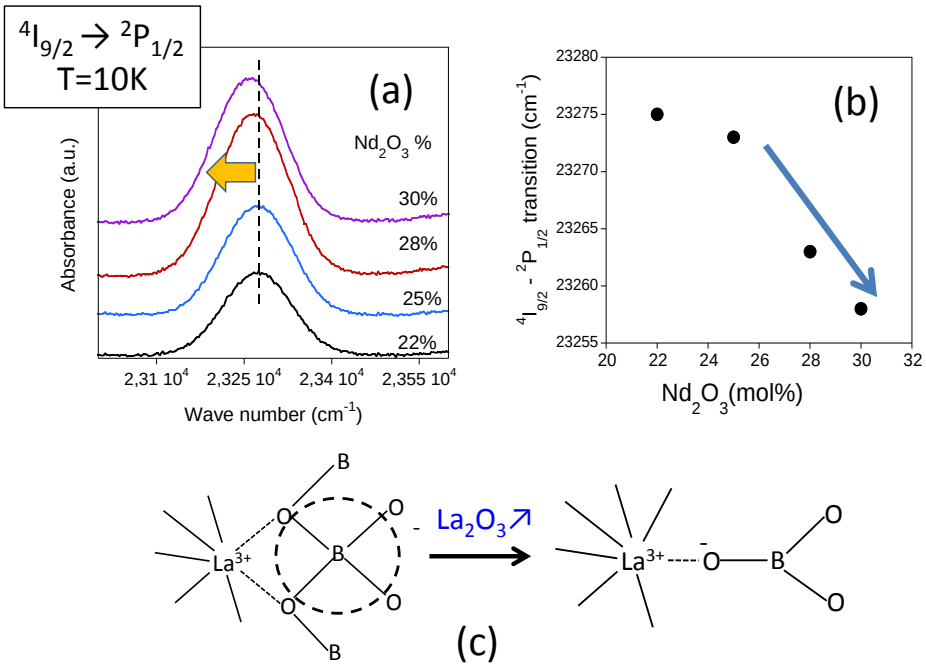


Figure 52. a,b. Evolution de la position de la bande associée à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ des verres du système B_2O_3-Nd_2O_3 avec la teneur en Nd_2O_3. **c.** Schéma structural de l'évolution de l'environnement local autour des ions La^{3+} avec la teneur en La_2O_3.

Cristallisation du verre de composition métaborate TRB_3O_6

Nous avons réalisé une étude complète de la cristallisation des verres binaires, mais je me focaliserai ici uniquement sur la cristallisation du verre correspondant à la phase cristalline métaborate de lanthane LaB_3O_6 (études des mécanismes et de la cinétique de cristallisation). Bien que le verre et la phase cristalline aient la même composition, il apparaît clairement que LaB_3O_6 cristallise préférentiellement par nucléation hétérogène à partir de la surface du verre (Fig. 53), de plus aucune phase cristalline métastable intermédiaire ne se forme avant la cristallisation du métaborate de lanthane (aussi bien en surface que dans le cœur du verre). Le fait que malgré la congruence de la cristallisation (même composition du verre et du cristal) celle-ci soit hétérogène et non homogène dans la masse du liquide surfondu peut s'expliquer par des structures significativement différentes entre le liquide surfondu (et donc le verre qu'on considère généralement comme un liquide surfondu figé) et la phase métaborate de lanthane. En effet, d'après la littérature concernant la cristallisation de verres de borates simples[138], une corrélation existerait entre similitude structurale verre/cristal et leur cristallisation homogène,

[138] B. Chen et al. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 20725; B. Chen et al. J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 2641.

laissant ainsi supposer que dans notre cas les structures seraient effectivement différentes. Cela va cependant à l'encontre des conclusions de certains articles[139] (toutefois assez anciens) sur la structure des verres de métaborate de terres rares qui proposent une similitude structurale entre verre et phase cristallisée en ne se basant toutefois que sur des résultats de spectroscopie vibrationnelle. Dans le cadre de nos travaux, nous avons donc voulu aller plus loin en ce qui concerne la structure du verre de métaborate. Pour cela nous avons comparé la structure du verre et de la phase cristallisée LaB_3O_6 obtenue par cristallisation poussée du verre et nous avons clairement mis en évidence d'importantes différences structurales (structure bien plus complexe du verre) pouvant expliquer les résultats de cristallisation[140]. Afin de compléter cette étude sur la structure du verre de métaborate de lanthane, des travaux de diffusion des rayons X et des neutrons et de dynamique moléculaire couplés à de la RMC (Reverse Monte Carlo) sont en cours, en collaboration avec L. Cormier (IMPMC) et T. Charpentier (CEA Saclay).

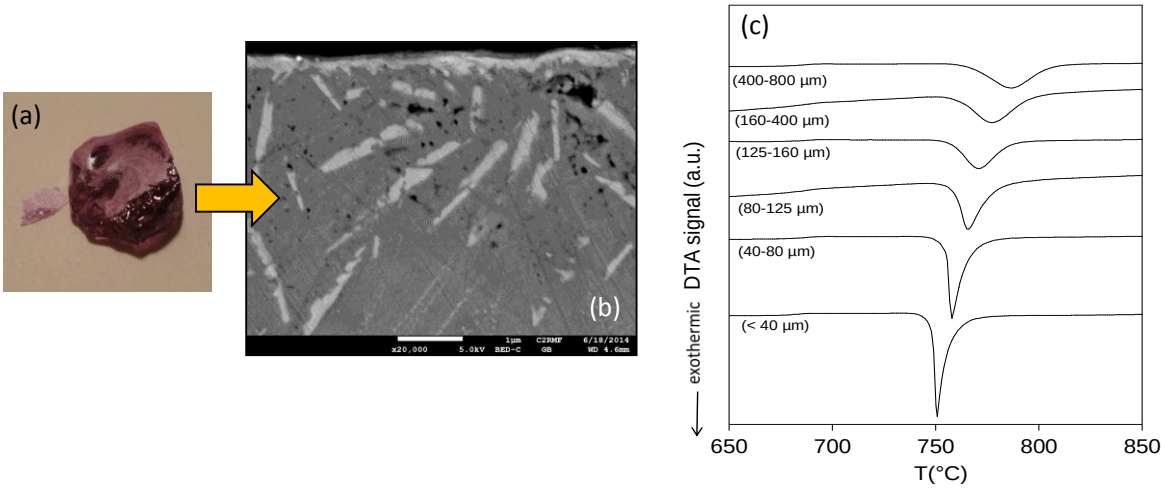


Figure 53. a,b. Exemple de cristallisation du verre NdB_3O_6 (traitement thermique à 760°C d'un morceau de verre) : photographie (a) et cliché MEB (b) montrant la cristallisation à partir de la surface de métaborate de néodyme. **c.** Evolution des thermogrammes ATD du verre de métaborate de La dopé Nd en fonction de la granulométrie de la poudre indiquant une cristallisation de surface (D.S. Pytalev, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 641 (2015) 43).

Verres du système ternaire B_2O_3-SiO_2-TR_2O_3

Afin de complexifier la composition des verres du binaire B_2O_3-TR_2O_3, l'effet de l'ajout ou de la substitution partielle de B_2O_3 par un autre oxyde (formateur) SiO_2 sur la possibilité d'obtenir des verres par fusion + trempe et sur leur structure a été étudié[141]. Malgré l'intérêt et l'importance des trois oxydes constituant le système ternaire B_2O_3-SiO_2-TR_2O_3 étudié ici, il est important de souligner que les références bibliographiques sont très peu nombreuses sur des études relatives à des verres appartenant à ce système et concernent seulement des régions limitées du diagramme ternaire[142]. Pour ce qui nous concerne, nous avons étendu notre recherche de domaine vitrifiable à toute la zone comprise entre la composition stillwellite ($LaBSiO_5$) et le domaine vitrifiable du binaire B_2O_3-La_2O_3. On a ainsi montré qu'il était possible d'obtenir par fusion + trempe une gamme étendue de compositions de verres ternaires (Fig. 54, zone vitrifiable indiquée en pointillés). Par ailleurs, comme pour les verres du binaire,

[139] I. N. Chakraborty et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 368; K. Terashima et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2903.
[140] D.S. Pytalev, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 641 (2015) 43.
[141] H. Trégouët, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 476 (2017) 158.
[142] V. N. Sigaev et al. *Fiz. Khim. Stekla* 22 (1996) 3 ; V. N. Sigaev et al. *Mater. Sci. Eng.* B48 (1997) 254 ; I. A. Levitskii et al. *Glass Ceram.* 68 (2012) 315.

l'ensemble des verres du ternaire présentent des températures de transition vitreuse très élevées (T_g > 670°C).
L'étude structurale des verres transparents du système ternaire B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 a été réalisée en adoptant une approche identique à celle des verres binaires. Ne seront présentés ici que les résultats concernant la série de verres allant de la composition métaborate de lanthane à la composition $36SiO_2$-$35B_2O_3$-$29La_2O_3$ (mol%), obtenus par substitution progressive de B_2O_3 par SiO_2 à teneur en La_2O_3 quasi constante (flèche rose Fig. 54). L'évolution des spectres Raman montre que la structure du réseau vitreux évolue fortement (Fig. 55). Comme attendu, on observe une diminution globale de l'intensité des contributions associées aux vibrations mettant en jeu des groupes boratés et on voit croître la contribution due aux vibrations d'élongation des tétraèdres SiO_4 Q_n(La). Concernant les groupes boratés, on note que dès les premiers ajouts de silice la contribution des groupes avec des unités BO_4 tend à disparaître (confirmé par RMN) alors que la contribution des groupes BO_3 très dépolymérisés semble toujours présente. Par ailleurs, on note que la contribution relative des groupes BO_3^{2-} vers 1250 cm^{-1} augmente par rapport à celle des groupes BO_3^- vers 1400 cm^{-1}. Ces différents résultats montrent que la substitution de B_2O_3 par SiO_2 conduit globalement à un réseau plus dépolymérisé ce qui a été confirmé directement par RMN ^{17}O pour des verres enrichis en cet isotope (Fig. 56a).

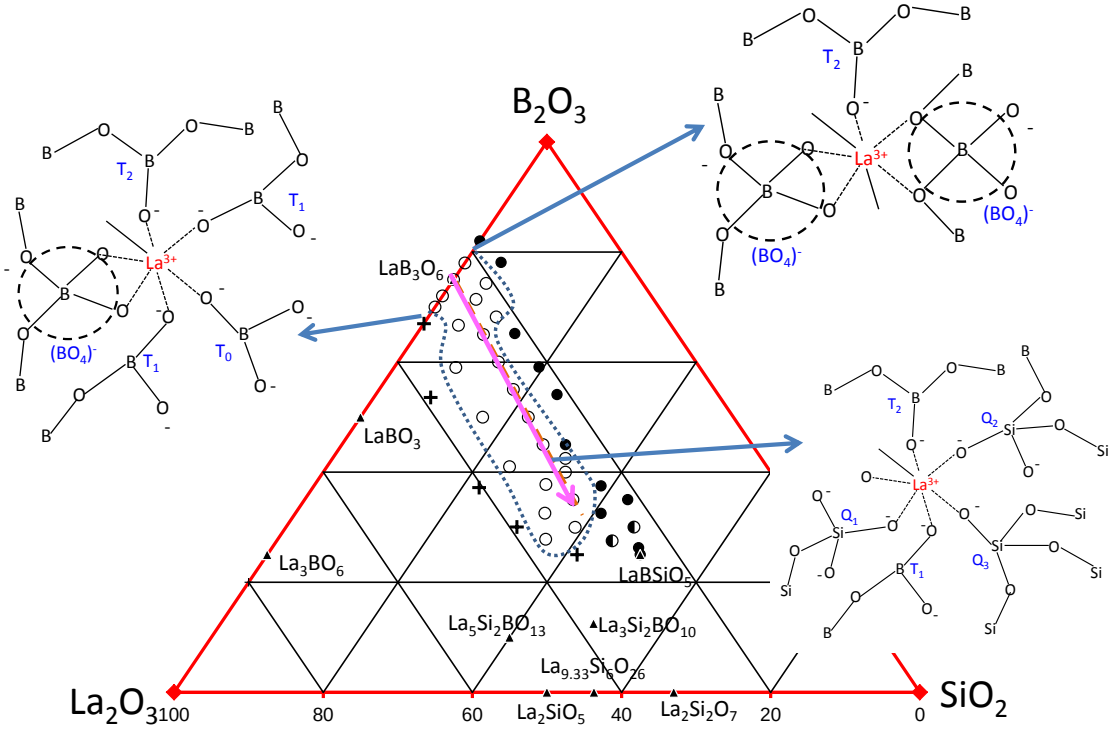


Figure 54. Etude du système ternaire B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 (mol%): domaine vitrifiable en pointillés dans le cadre de notre étude (fusion + trempe par écrasement du liquide entre deux plaques métalliques), phases cristallines reportées dans la littérature. (H. Trégouët, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 476 (2017) 158). ○: phase vitreuse, ●: démixtion, +: présence de phase cristallisée en quantité importante. Des schémas résumant l'évolution structurale dans le binaire B_2O_3-La_2O_3 et dans le ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 sont présentés.

Concernant l'environnement des ions terres rares, l'évolution de l'absorption des ions Nd^{3+} (Fig. 56b) indique clairement une diminution de la distance moyenne Nd-O avec le pourcentage de SiO_2, ce qui s'explique par l'augmentation de la proportion de NBOs et la forte diminution de la quantité d'unités BO_4. Cette évolution structurale de l'environnement des ions terres rares est résumée dans la Fig. 54.

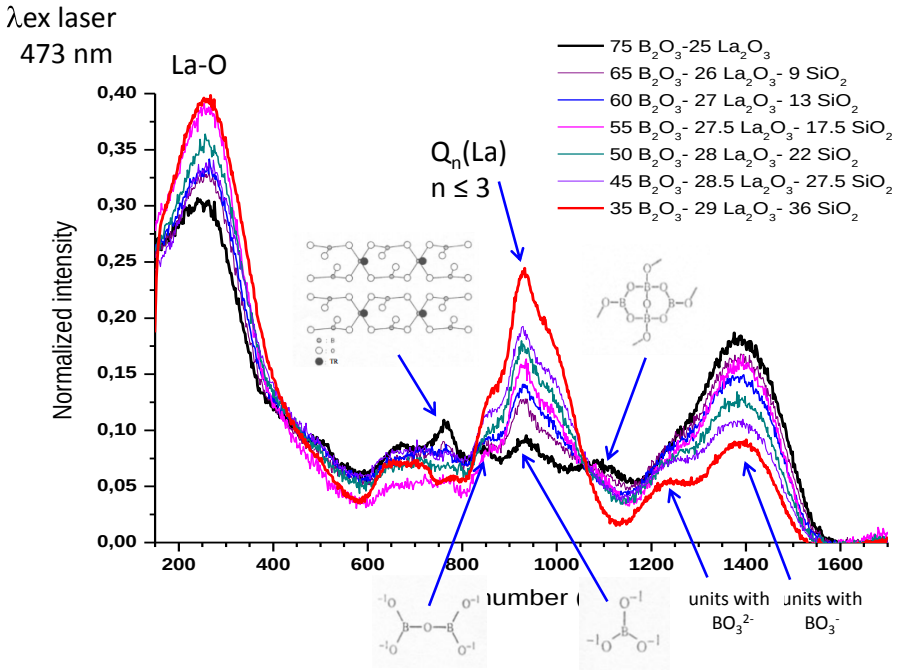


Figure 55. Evolution des spectres Raman des verres SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 en fonction de la teneur en SiO_2.

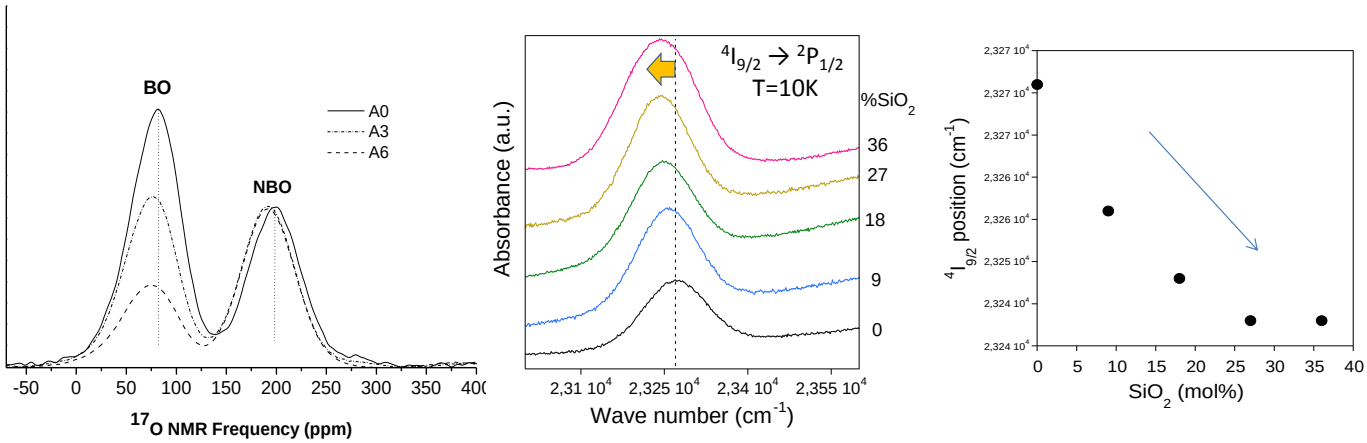


Figure 56. a. (gauche) Evolution des spectres RMN ^{17}O en fonction de la teneur en SiO_2 dans les verres du ternaire SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 (flèche rose, Fig. 54) montrant la nette décroissance de la proportion d'atomes d'oxygène pontants (BO) (A0 : composition métaborate de La (sans SiO_2), A3 : 18% SiO_2, A6 : 36% SiO_2). **b.** (centre et droite) Etude par absorption optique (transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) des échantillons de verre du système SiO_2-B_2O_3-La_2O_3 (substitué à 1 mol% par Nd_2O_3) avec la teneur en SiO_2 (flèche rose, Fig. 54).

Bilan des travaux portant sur les verres boratés et borosilicatés riches en terres rares

Cette étude fondamentale portait sur des systèmes simples boratés et borosilicatés (sans alcalins ni alcalino-terreux) très riches en terres rares et a fait l'objet d'une thèse (H. Trégouët) dont j'étais l'encadrant principal, en collaboration avec l'IMPMC (Paris 6) et le CEA de Saclay (RMN). Elle a conduit à de nombreux résultats structuraux et de cristallisation, et apporte un éclairage nouveau sur la structure de ce type de verres et sur la façon dont les ions terres rares peuvent s'insérer dans les réseaux boratés et borosilicatés en l'absence de compensateurs de charges.

De part son aspect fondamental, le présent travail concerne la communauté scientifique verrière dans son ensemble. De plus, la mise en lumière d'un domaine de vitrification étendu dans le ternaire B_2O_3-SiO_2-La_2O_3 pourrait conduire à des applications en optique en particulier, en substituant partiellement La par une terre rare optiquement active. Ce type d'étude va se poursuivre au laboratoire dans le cadre du ternaire B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3 (où cette fois-ci c'est Al_2O_3 qui sera soit ajouté au binaire B_2O_3-La_2O_3, soit substitué à B_2O_3) et du ternaire B_2O_3-Na_2O-La_2O_3 (où Na_2O sera ajouté au binaire B_2O_3-La_2O_3).

Ces résultats sont en partie publiés (4 publications pour l'instant)[143] et ont fait l'objet de 16 communications.

[143] H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, Th. Charpentier, L. Cormier, D. Pytalev, Proc. Mater. Sci. 7 (2014) 131, D.S. Pytalev, D. Caurant, O. Majérus, H. Trégouët, T. Charpentier, B.N. Mavrin, *J. Alloys Compd.* 641 (2015) 43, H. Trégouët, O. Majérus, D. Caurant, D. Pytalev, *J. Non-Cryst. Solids* 425 (2015) 91, H. Trégouët, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, T. Lerouge, L. Cormier, *J. Non-Cryst. Solids* 476 (2017) 158.

3.2.3.4. Incorporation du molybdène dans les verres

Après nous être intéressés au cas de verres contenant des teneurs élevées en terres rares, je présenterai ici les principaux résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne l'incorporation de l'ion molybdène Mo^{6+}, autre type de cation à force de champ élevée et produit de fission abondant, dans deux types de verres : le verre UMo et le verre HTC simplifié. L'impact de la présence simultanée de deux types d'ions à force de champ élevée (Mo^{6+} et TR^{3+}) sur l'incorporation du molybdène et des terres rares au sein du réseau vitreux sera également présenté car cette double présence a conduit à des résultats inattendus. L'ensemble de ces études a fait l'objet d'une collaboration avec le CEA de Marcoule durant la période 2005-2011 dans le cadre de 2 thèses (M. Magnin, N. Chouard) et de 2 stages (Master 2 et école d'ingénieurs) que j'ai encadrés, avec ma collègue O. Majérus de l'IRCP.

Incorporation du molybdène dans le verre UMo simplifié et le verre HTC

Contexte et objectifs des études

L'étude sur le verre UMo réalisée en 2005-2006 concernait un verre complexe riche en molybdène retenu industriellement pour le confinement des déchets issus du retraitement d'anciens combustibles UMo (contenant de l'uranium et du molydène) utilisés en France dans les centrales graphite-gaz dans les années 1960. Ces combustibles usagés avaient été retraités dans les années 1970 et les déchets résultants qui étaient très riches en molybdène et en phosphore étaient en attente de vitrification depuis de nombreuses années. Cependant, la structure du verre UMo chimiquement complexe était assez mal connue ainsi que l'effet de changements de composition sur sa tendance à la cristallisation au cours du refroidissement du liquide surfondu après coulée. Etant donné la teneur très élevée en molybdène dans ce verre, il n'est pas homogène et sa microstructure se rapproche de celles de vitrocéramiques (Fig. 57). C'est dans ce cadre, et en collaboration avec le CEA de Marcoule, que nous nous sommes intéressés à une composition simplifiée du verre de base[144] en nous plaçant dans le système SiO_2-Na_2O-CaO-B_2O_3-MoO_3. Le but de nos recherches sur ce verre UMo simplifié était d'étudier l'impact de la teneur en MoO_3 et en B_2O_3 sur sa structure et sur la tendance à la cristallisation des molybdates.

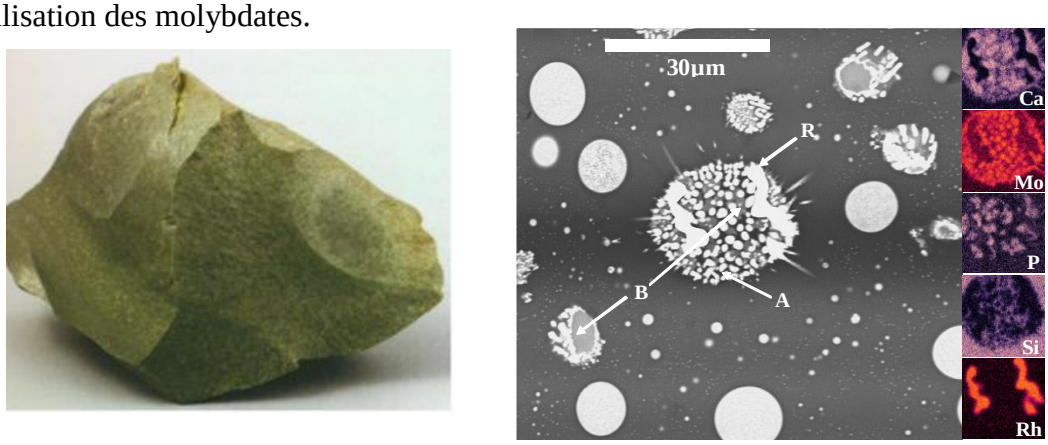


Figure 57. Matrice de confinement pour déchets UMo très riche en MoO_3 conduisant à la séparation de phases et à la cristallisation de molybdates et de phosphates au sein du verre au cours du refroidissement du liquide surfondu (photographie et cliché MEB d'une version inactive).

Les travaux portant sur l'incorporation du molybdène dans le verre HTC se sont déroulés durant la période 2006-2011, c'est à dire juste après ceux réalisés sur les déchets UMo, ce qui nous a

[144] La composition simplifiée du verre de base sans MoO_3 est la suivante (mol%): 58,2 SiO_2 -13,77 Na_2O - 9,81 CaO -18,08 B_2O_3

permis de bénéficier de toute notre expérience dans le domaine. Ils ont fait l'objet d'une thèse (M. Magnin) menée en collaboration avec le CEA de Marcoule, étude motivée par la teneur élevée en molybdène dans ce verre qui rendait nécessaire d'évaluer les risques de cristallisation de molybdates en fonction de sa composition et d'étudier la séquence des phénomènes susceptibles de se produire au cours du refroidissement de la fonte (séparation de phases, cristallisation).

Impact de la teneur en molybdène et en bore sur la structure et la cristallisation du verre UMo

Au cours de ces travaux sur le verre UMo, deux séries de verres ont été étudiées en introduisant soit des teneurs croissantes en MoO_3, soit des teneurs croissantes en B_2O_3 au verre UMo simplifié. Nous avons mis en évidence que le molybdène agissait sur la structure de la matrice borosilicatée en provoquant une recondensation de la composante silicatée du réseau (effet réticulant) (Fig. 58a,b), mais n'affectait pas beaucoup le rapport BO_4/BO_3. Des études EXAFS de l'ion Mo^{6+} menées par d'autres équipes de recherche dans différents verres d'oxydes ont mis en évidence que le molybdène est présent sous la forme d'entités tétraédriques MoO_4^{2-} déconnectées du réseau silicaté[145]. Dans nos verres, les entités MoO_4^{2-} semblent donc s'associer plus facilement avec les cations Ca^{2+} et Na^+ présents initialement en position de modificateur (c'est-à-dire initialement présents près des atomes d'oxygène non-pontants) dans le verre sans molybdène, plutôt qu'avec les cations compensateurs de charge des unités BO_4 (Fig. 59).

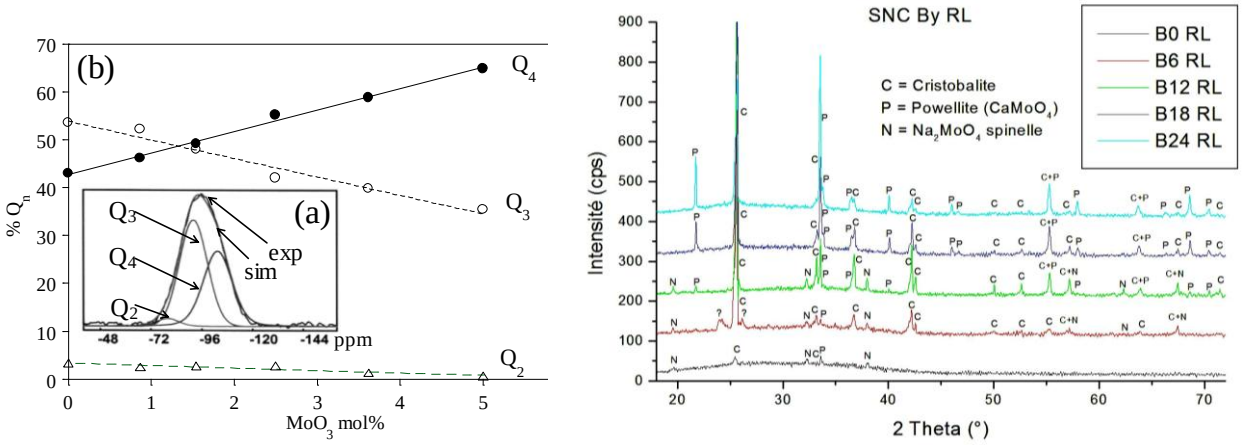


Figure 58. **a.** (gauche) Exemple de spectre RMN ^{29}Si de l'échantillon M_0 avec simulation à l'aide de trois contributions gaussiennes associées aux unités Q_2, Q_3 et Q_4 (exp: spectre expérimental, sim: spectre simulé). **b.** (gauche) Evolution des proportions relatives des unités Q_4, Q_3 et Q_2 dans les échantillons de la série M_x en fonction de la teneur en MoO_3. **c.** (droite) Diffractogrammes RX des verres refroidis lentement (1°C/min) de la série B_y (By RL, y représente la teneur molaire en B_2O_3). (D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 94)

Concernant l'introduction d'une proportion croissante de B_2O_3 pour une teneur fixée en MoO_3 (2,5 mol%), une forte évolution a été observée au niveau de la nature des molybdates qui cristallisent (Fig. 58c). Ainsi, pour les verres les plus pauvres en bore on constate l'existence de la phase Na_2MoO_4 (fortement hydrosoluble et susceptible d'accueillir le césium radioactif, phase qu'il faut donc éviter absolument pour avoir un bon confinement). Par contre, pour les compositions les plus riches en bore la phase Na_2MoO_4 ne se forme plus et seule cristallise de la powellite ($CaMoO_4$) qui n'est pas gênante car elle n'accueille pas le césium et n'est pas hydrosoluble, ce qui est extrêmement intéressant pour l'application en tant que matrice de confinement. Il semble que ce changement soit induit par le rôle structural du bore au sein du verre. Cela peut s'expliquer par l'affinité plus grande du bore pour le sodium en comparaison

[145] G. Calas et al. *J. Nucl. Mater.* 332 (2003) 15.

avec le calcium d'après certains résultats de la littérature et d'autres études menées au laboratoire sur d'autres verres. Ainsi, avec l'augmentation de la teneur en bore, les ions Na^+ initialement présents dans les zones dépolymérisées du verre sans bore vont venir compenser progressivement l'excès de charges négatives du bore présent sous forme d'unités BO_4^- dans le réseau silicaté (Fig. 59). En conséquence, la proportion en ions Ca^{2+} dans les zones dépolymérisées, dans lesquelles sont insérées les tétraèdres MoO_4^{2-} va augmenter (Fig. 59), favorisant ainsi la formation de phases de molybdates calciques ($CaMoO_4$).

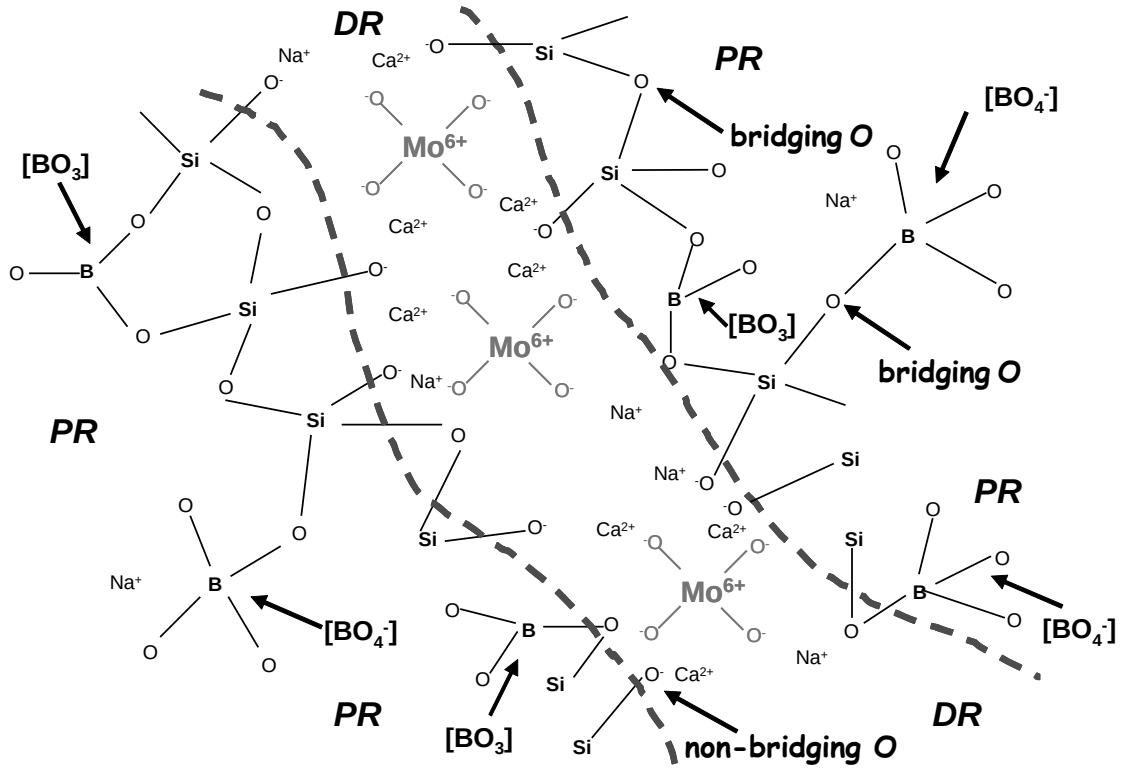


Figure 59. Proposition de schéma structural montrant que les entités molybdates MoO_4^{2-} sont préférentiellement incorporées dans les régions dépolymérisées (DR) du réseau vitreux riches en NBOs mais ne sont pas connectées directement au réseau silicaté. (D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 94).

Afin de confirmer cette hypothèse, une étude RMN du sodium pour les différents verres a été réalisée. Celle-ci a confirmé que lors de l'ajout de teneurs croissantes en B_2O_3, la distribution des ions Na^+ au sein du réseau vitreux évoluait fortement en passant progressivement d'un environnement proche des NBOs (rôle de modificateur) à un environnement proche des unités BO_4^- (rôle de compensateur de charges). Une étude de ces verres par spectroscopie Raman a par ailleurs permis de suivre l'évolution de l'environnement des entités molybdates MoO_4^{2-} en s'intéressant à la bande de vibration d'élongation symétrique Mo-O. Par comparaison avec des verres étalons et en suivant l'évolution de la position en énergie de cette bande, nous avons montré que les entités molybdates étaient préférentiellement entourées d'ions Ca^{2+} dans les régions dépolymérisées du réseau vitreux, en accord avec la tendance croissante à la cristallisation de molybdates calciques. Un tiré à part de l'article détaillant ces résultats structuraux est présenté dans l'Annexe de ce mémoire.

Impact de la changements de composition sur la structure et la cristallisation du verre HTC

Les changements de compositions réalisées (teneurs en B_2O_3 et en MoO_3, variation de la proportion relative en Na_2O et CaO) dans un verre HTC simplifié à 4 oxydes[146] on conduit à des résultats structuraux et de cristallisation tout à fait en accord avec nos travaux sur les verres UMo. Ainsi, il est possible dans le verre HTC de favoriser la cristallisation de la phase $CaMoO_4$ aux dépens de la phase Na_2MoO_4 en augmentant la teneur en bore ou la proportion de calcium De façon complémentaire à notre étude Raman qui avait permis de suivre l'évolution de l'environnement des entités MoO_4^{2-} (évolution du caractère plus ou moins sodique ou calcique) dans le verre UMo en fonction de sa composition[147], nous avons suivi ici directement ce même environnement à l'aide de la RMN ^{95}Mo[148] en synthétisant des séries de verres et des verres de référence purement sodiques ou calciques contenant tous du molybdène et enrichis en cet isotope (Fig. 60).

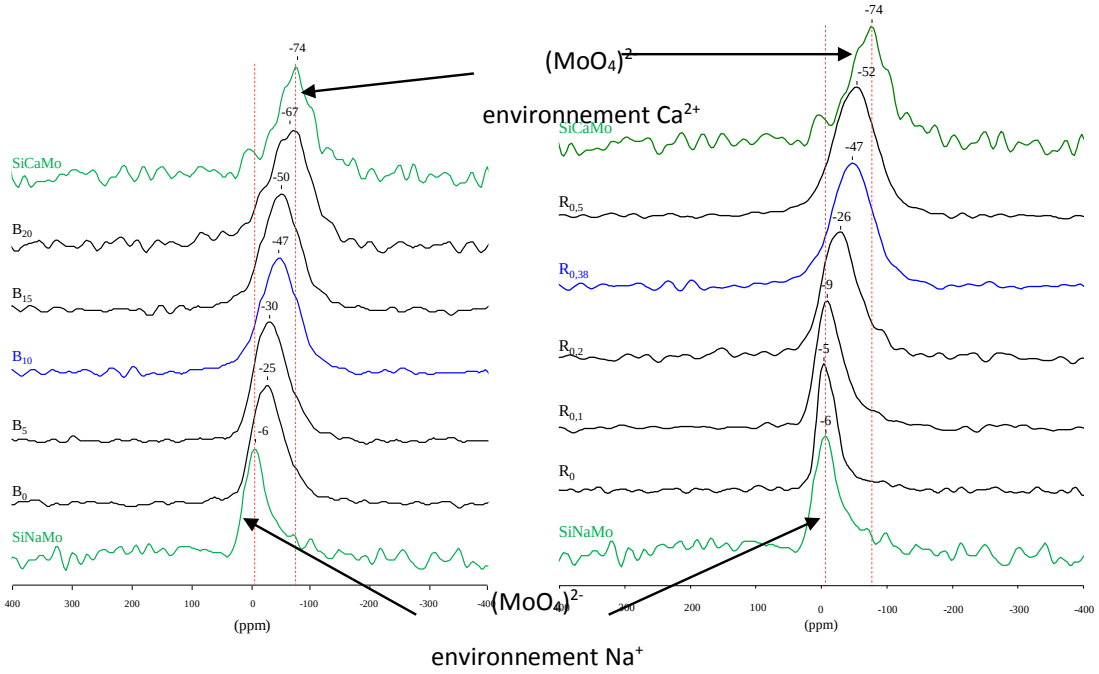


Figure 60. Spectres RMN ^{95}Mo de verres trempés à taux de CaO croissant (droite) et à teneur croissante en B_2O_3 gauche) et des verres étalons SiCaMo ($59SiO_2$-40CaO-$1MoO_3$) et SiNaMo ($74{,}5SiO_2$-$23Na_2O$-$2{,}5MoO_3$). On constate que plus la teneur en B_2O_3 ou la proportion de CaO augmente (de bas en haut), plus l'environnement du molybdène devient calcique (la position du signal se rapprochant de celle de l'étalon SiCaMo).

Scénario de séparation de phase et de cristallisation au cours du refroidissement du verre HTC en fusion

L'étude de l'évolution de la viscosité du liquide et des spectres Raman enregistrés in situ en fonction de la température lors du refroidissement (Fig. 61), par comparaison à celle des phases cristallisées pures $CaMoO_4$ et Na_2MoO_4 (également en fonction de la température) nous a permis de proposer une succession d'étapes de séparation de phase - cristallisation des molybdates (Fig. 62). Il apparaît ainsi que $CaMoO_4$ cristallise au sein de particules sphériques séparées, de manière quasi-concomitante à leur formation. Sa température de cristallisation est donc dépendante de celle de la séparation de phase. La phase Na_2MoO_4 cristallise à plus basse

[146] La composition du verre HTC simplifié était la suivante : $66{,}50SiO_2$ - $10{,}77B_2O_3$ - $14{,}07Na_2O$ - 8,66CaO (mol%)

[147] Voir le tiré à part de l'article sur le verre UMo présenté en Annexe de ce mémoire.

[148] Les abondances naturelles des isotopes du molybdène à spin nucléaire I non nul sont : ^{95}Mo (15,9%, I=5/2), ^{97}Mo (9,56%, I=5/2).

température (650°C) au sein de ces mêmes phases séparées (Figs. 61 et 62). Au sein des particules sphériques, les entités MoO_4^{2-} s'associent donc d'abord (au cours du refroidissement) aux cations Ca^{2+} (cristallisation de $CaMoO_4$) puis à plus basse température les entités restantes s'associent ensuite aux cations Na^+ qui sont présents.
Dans un contexte tel que la vitrification des solutions de déchets nucléaires, pour s'affranchir de la cristallisation de la phase Na_2MoO_4 (fortement hydrosoluble), il faudra donc se placer dans des domaines de compositions du verre HTC riches en oxyde de bore ou de calcium afin de ne laisser qu'une faible proportion d'ions Na^+ disponibles dans le réseau vitreux pour compenser les entités molybdates.

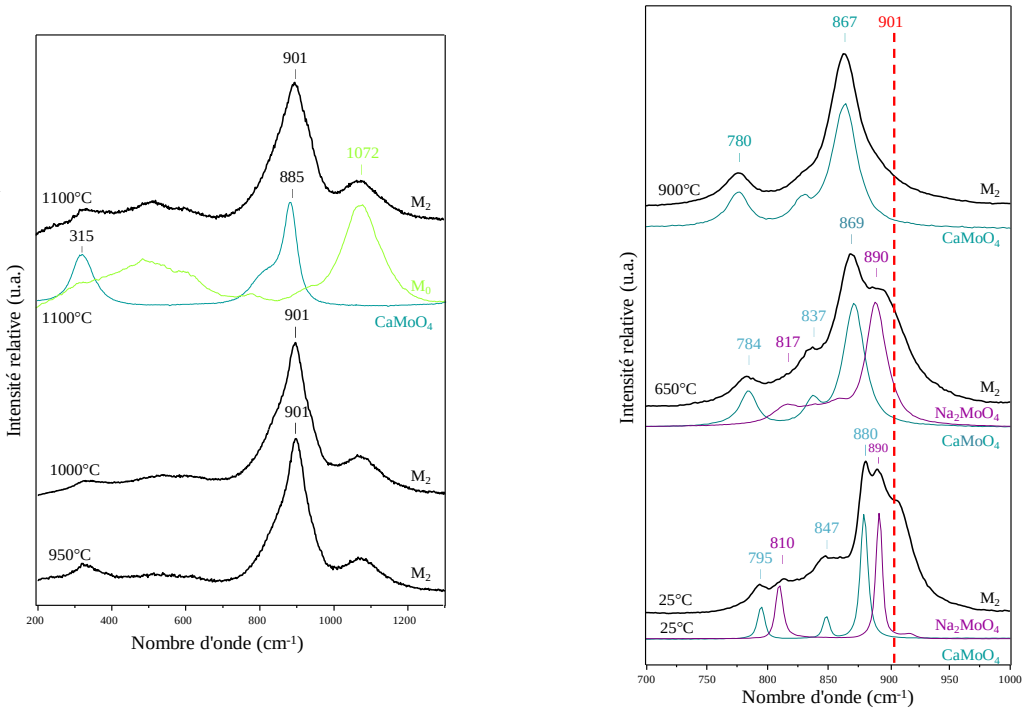


Figure 61. Spectres Raman enregistrés in situ d'un verre HTC simplifié M_2 en fusion (2 mol% MoO_3) à différentes températures en refroidissant le liquide jusqu'à la température ambiante (25°C). Les spectres de la fonte M_0 sans MoO_3 et des phases cristallines $CaMoO_4$ et Na_2MoO_4 pures, enregistrés à différentes températures ont également été reportés pour comparaison. Le trait en pointillés rouges à 901 cm^{-1} rappelle la fréquence de vibration des tétraèdres MoO_4^{2-} localisés successivement dans le liquide surfondu résiduel (pour $T>T_g$) puis dans le réseau vitreux (pour $T<T_g$) au cours du refroidissement de la fonte.

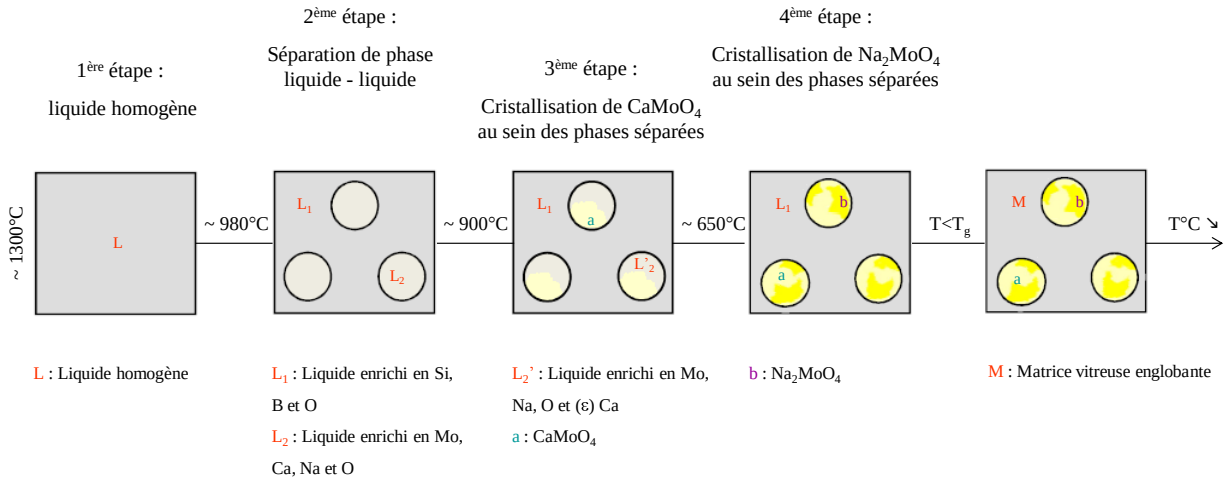


Figure 62. Schéma synthétique du scénario de succession des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation des molybdates au cours du refroidissement d'un verre HTC simplifié en fusion (2 mol% MoO_3).

Bilan des travaux portant sur l'incorporation du molybdène dans les verres UMo et HTC

Les travaux réalisés sur le verre UMo durant la période 2005-2006 en collaboration avec le CEA de Marcoule avaient pour objectif d'étudier la relation structure - tendance à la cristallisation des molybdates (abondance et nature) dans un verre de composition simplifiée avec seulement du molybdène provenant des déchets. Un effet très marqué de la teneur en B_2O_3 sur la nature des molybdates susceptibles de cristalliser a été mis en évidence (on passe de $CaMoO_4$ à Na_2MoO_4), dû à une forte modification de la distribution des ions Na^+ au sein du réseau vitreux qui passent d'un environnement proche des NBOs (rôle de modificateur) à un environnement proche des unités BO_4^- (rôle de compensateur de charges) où il ne sont plus disponibles pour former Na_2MoO_4. Cela est particulièrement intéressant pour l'application car on cherche absolument à éviter - au cours du procédé de vitrification - la formation de cette phase hydrosoluble qui peut accueillir le césium ($CaMoO_4$ ne pose pas de problème).
Cette étude a donc montré tout l'intérêt d'introduire une teneur suffisamment élevée en B_2O_3 dans la composition du verre UMo pour éviter la formation de molybdates alcalins. La production de verre UMo est actuellement en cours à La Hague.
Cette étude a fait l'objet de 2 publications[149] et 3 communications. Un tiré à part de l'article relatif à l'étude structurale est présenté dans l'Annexe de ce mémoire.

Les travaux sur le verre HTC réalisés durant la période 2006-2009 concernaient l'étude de l'incorporation du molybdène, en l'absence de terres rares, dans les verres à haut taux de charge. Ils ont fait l'objet d'une thèse en collaboration avec le CEA de Marcoule que j'ai encadrée avec ma collègue O. Majérus. Une démarche voisine de celle que nous avions mise en œuvre dans le cas de l'étude de l'incorporation du molybdène dans le verre UMo a été suivie ici et les résultats structuraux obtenus pour le verre HTC vont dans le même sens en ce qui concerne par exemple l'effet de la teneur en B_2O_3 sur la nature des phases cristallines susceptibles de se former. Le fait de faire varier les teneurs relatives en Na_2O et CaO confirme ces résultats. L'évolution de la nature des espèces compensant la charge des unités molybdates a été suivie à la fois par Raman et RMN ^{95}Mo. Les processus de démixtion et cristallisation successives des phases molybdates depuis l'état fondu ont été suivis in situ par spectroscopie Raman. L'ensemble des résultats obtenus a permis de mieux comprendre l'effet des changements de composition du verre HTC sur sa structure et sur son comportement au refroidissement. Ils intéressent aussi bien le domaine du nucléaire que le domaine du verre en général en raison de leur portée fondamentale. Afin de poursuivre cette étude concernant la cristallisation des molybdates dans les verres HTC, il aurait été particulièrement intéressant de se pencher sur l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en Al_2O_3 et de la substitution partielle ou totale des ions Ca^{2+} ou Na^+ respectivement par d'autres cations alcalino-terreux ou alcalins présents dans les déchets et susceptibles de conduire à la cristallisation d'autres types de molybdates.
Cette étude a fait l'objet de 2 publications[150] et 6 communications.

[149] D. Caurant et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 774; D. Caurant et al. *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 94.
[150] M. Magnin, S. Schuller, D. Caurant et al. *Ceram.Trans.* 207 (2009) 59 ; M. Magnin, S. Schuller, C. Mercier, J. Trébosc, D. Caurant et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 4274.

Etude d'un verre HTC simplifié contenant à la fois du molybdène et des terres rares

Contrairement à l'étude précédente sur le verre HTC simplifié avec seulement du molybdène, nous nous sommes intéressés cette fois-ci à l'impact de l'introduction simultanée de plusieurs éléments (terres rares, Mo) présents dans les solutions de produits de fission et susceptibles de conduire à des cristaux (molybdates, apatite) au cours du refroidissement de la fonte. L'objectif de cette étude - qui a fait l'objet de la thèse de N. Chouard (soutenue en 2011) - était de comprendre les mécanismes de cristallisation en fonction de la composition de la fonte, en étudiant un verre HTC simplifié à 7 oxydes appartenant au système SiO_2-Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-MoO_3-Nd_2O_3. Ainsi, nous nous sommes penchés sur l'impact de l'ajout de Nd_2O_3 (simulant l'ensemble des terres rares et des actinides) et de MoO_3 sur la compétition entre la cristallisation des phases apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ et powellite $CaMoO_4$, toutes deux susceptibles de se former lors du refroidissement du verre après coulée.
L'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de molybdène MoO_3 sur la cristallisation de l'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ a été étudié. Alors que la présence de MoO_3 n'a que peu d'effet sur la cristallisation de l'apatite au cours du refroidissement depuis l'état fondu d'un verre HTC contenant du néodyme, l'ajout de MoO_3 conduit à une nette augmentation de la cinétique de cristallisation de l'apatite lors du chauffage du verre (Fig. 63a). On passe ainsi d'une cristallisation d'apatite seulement en surface à une cristallisation dans la masse (Fig. 63b). MoO_3 joue donc un rôle d'agent nucléant en exacerbant la cristallisation de l'apatite. Les effets structuraux induits par l'augmentation de la concentration en MoO_3 dans le verre étant faibles d'après les études RMN et Raman, c'est essentiellement la séparation de phase et/ou la cristallisation des molybdates qui peuvent expliquer l'effet de la teneur en MoO_3 sur la cristallisation de la phase apatite. En effet, nous avons pu montrer que les sphérules de phase séparée et les cristaux de powellite peuvent servir de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite. Suivant la teneur en MoO_3 nous avons proposé un mécanisme pour expliquer les phénomènes observés lors d'un traitement thermique de nucléation + croissance (Fig. 64).

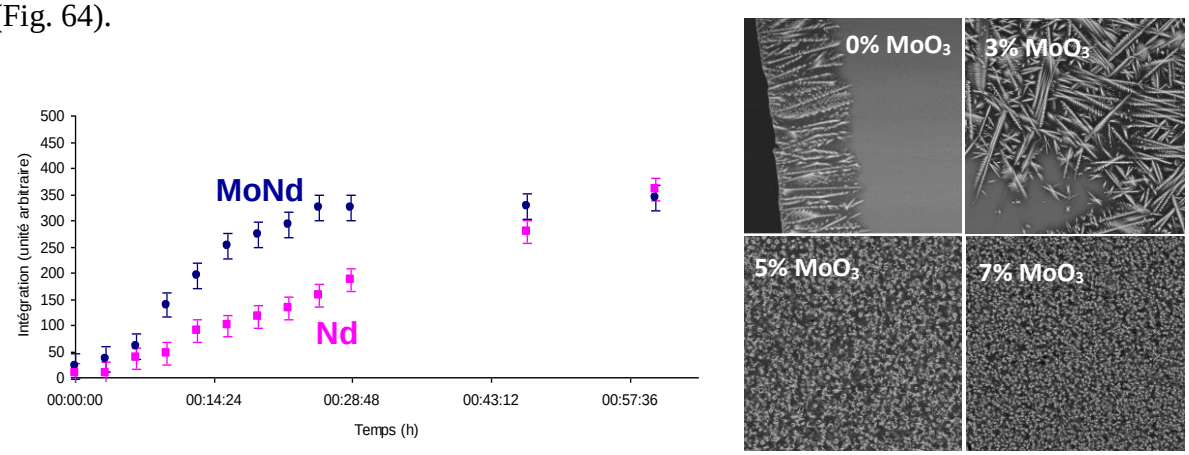


Figure 63. a. (gauche) Cinétique de cristallisation de la phase apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, suivie par diffraction des rayons X in situ à haute température (750°C) dans les verres avec Nd_2O_3 seul (Nd, 3,6 mol% Nd_2O_3) et Nd_2O_3 + MoO_3 (MoNd, 3,6 mol% Nd_2O_3 et 1,56 MoO_3 mol%). **b.** (droite) Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de verres à teneur croissante en MoO_3 (de 0 à 7% massiques de MoO_3 c'est-à-dire de 0 à 3,7 mol% MoO_3) ayant subi un traitement thermique de nucléation + croissance. Les pourcentages massiques en MoO_3 sont donnés.

Lorsque le molybdène est proche de sa limite de solubilité dans le verre HTC ($[MoO_3] \leq 3$ % massiques), la cristallisation de l'apatite serait exacerbée par un effet « relais », à savoir (Fig. 64): (1) cristallisation hétérogène de l'apatite à partir de la surface de l'échantillon → (2) appauvrissement du verre résiduel, situé entre les cristaux d'apatite, en éléments constitutifs de cette phase c'est-à-dire essentiellement en néodyme → (3) diminution

de la solubilité du molybdène (voir plus bas l'effet de la teneur en Nd_2O_3 sur la solubilité de Mo) d'où une séparation de phase sous forme de sphérules et la cristallisation de $CaMoO_4$ (à l'intérieur des sphérules) dans ces zones appauvrie en néodyme → (4) cristallisation de l'apatite et croissance vers le cœur des échantillons à partir des sphérules de molybdates qui servent de sites de nucléation hétérogène. Lorsque la concentration en MoO_3 augmente fortement ([MoO_3] ≥ 5 % massiques), le molybdène n'est plus entièrement solubilisé dans le verre. Dès lors, la séparation de phase et la cristallisation des molybdates se produit aisément dans la masse du verre lors du refroidissement lent ou des traitements thermiques, ce qui va exacerber la cristallisation de l'apatite par effet nucléant.

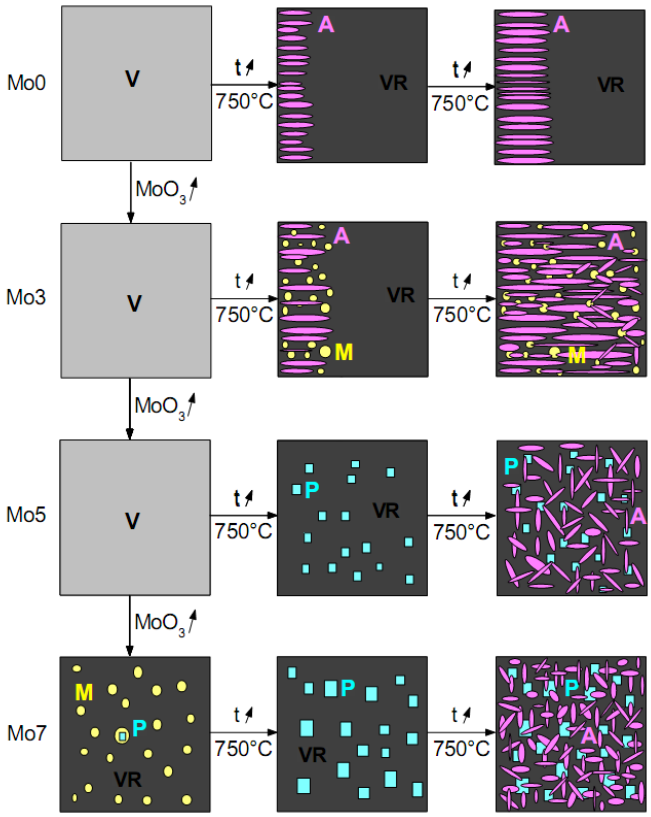


Figure 64. Schéma synthétique du scénario proposé concernant la succession dans le temps des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation (molybdates et apatite) se produisant au cours du traitement thermique de croissance à 750°C pour des échantillons de verres à teneurs croissantes en MoO_3 (0 à 7% massiques) et mise en évidence de l'effet nucléant du molybdène sur la cristallisation de l'apatite. V : verre initial homogène ; VR : verre résiduel (entre les cristaux ou les sphérules de phase séparée) ; A : apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$; M : molybdates (sphérules riches en molybdène, calcium et sodium) qui peuvent contenir des cristaux de powellite ; P : powellite $CaMoO_4$. (N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 671 (2016) 84).

L'effet de l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de terres rares (Nd_2O_3, La_2O_3) sur la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation des molybdates (Na_2MoO_4, $CaMoO_4$) et sur la structure du verre a été étudié pour le verre HTC simplifié. Nos études par DRX, MEB et spectroscopie Raman, ont montré que l'augmentation de la concentration en oxyde de terres rares dans la composition du verre inhibe la séparation de phase et la cristallisation des molybdates (Na_2MoO_4 et $CaMoO_4$) (Figs. 65 et 66). Ainsi, la solubilité du molybdène dans le verre augmente lorsque la concentration en TR_2O_3 augmente. Ceci est très intéressant pour l'application nucléaire étant donné que toute cristallisation de phases molybdates peut être évitée à partir de 8 % massiques en TR_2O_3 (Figs. 65 et 66), et particulièrement celle de la phase hydrosoluble Na_2MoO_4. Cependant, pour de trop fortes concentrations en oxyde de terres rares, la cristallisation de la phase apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ est observée lors du refroidissement de la fonte (16 mol% Nd_2O_3, Fig. 66). Dans ce cas, la cristallisation des phases $CaMoO_4$ et Na_2MoO_4

se produit à nouveau entre les cristaux d'apatite, dans le verre résiduel appauvri en terre rare. Pour l'application nucléaire, la concentration en TR_2O_3 ne devra donc pas être trop élevée.

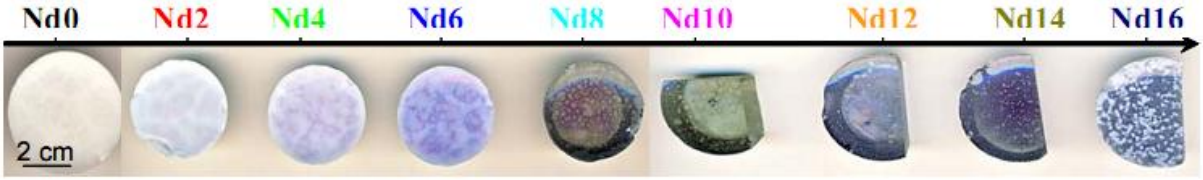


Figure 65. Photos d'échantillons de verres contenant du molybdène (1,6 mol% MoO_3) et des teneurs croissantes en oxyde de néodyme (de 0 à 16 % massiques en Nd_2O_3) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante.

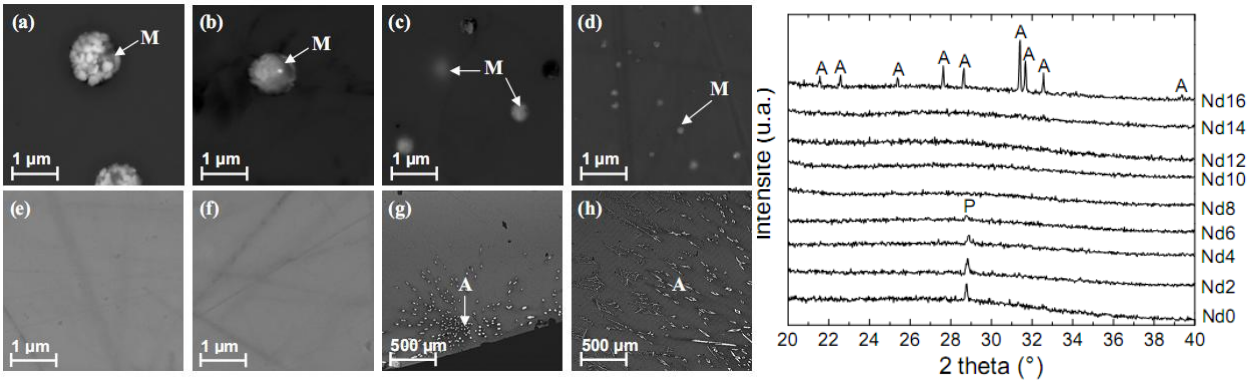


Figure 66. **a.** (gauche) Clichés MEB-FEG en électrons rétrodiffusés du cœur des échantillons de verre contenant du molybdène (1,6 mol% MoO_3) et des teneurs croissantes en Nd_2O_3 (de 0 à 16 % massiques en Nd_2O_3) refroidis lentement à 1°C/min de 1300°C à la température ambiante. (a) Nd0 (0%); (b) Nd2 (2%) ; (c) Nd4 (4%); (d) Nd6 (6%); (e) Nd8 (8%); (f) Nd10 (10%); (g) Nd12 (12%); (h) Nd16 (16%). A : apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$; M : molybdates. **b.** (droite) Diagrammes de rayons X des échantillons de verres de gauche. A : apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$; P : powellite $CaMoO_4$. (N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2752).

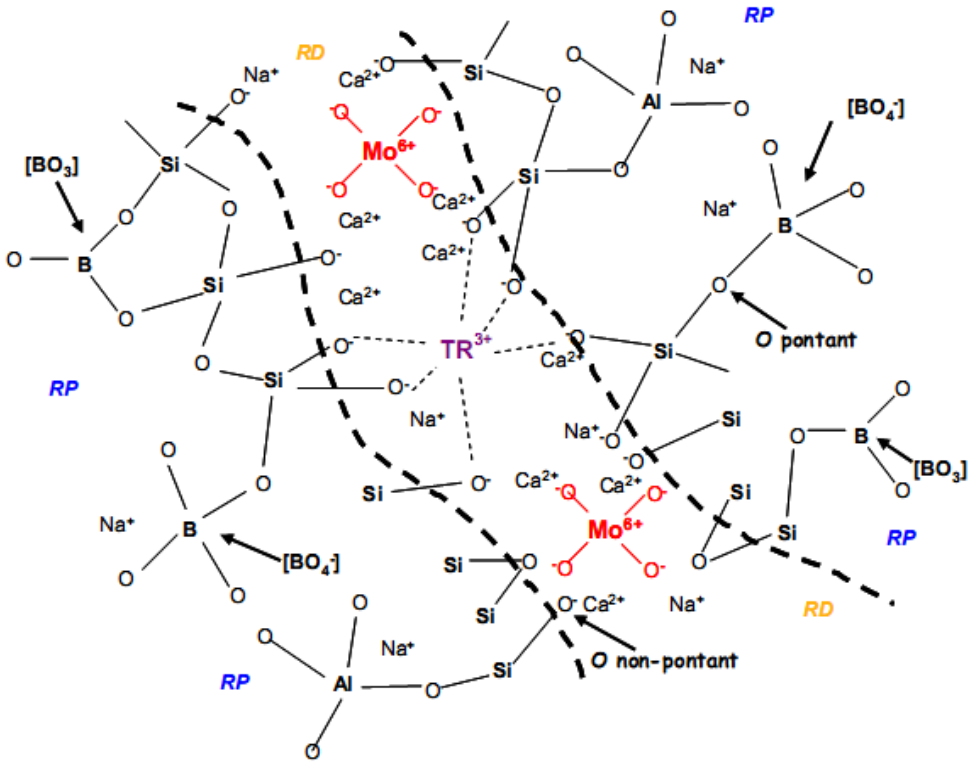


Figure 67. Proposition de schéma structural d'un verre aluminoborosilicaté contenant du molybdène et du néodyme. Sur cette figure sont montrés : les entités tétraédriques MoO_4^{2-}, non reliées directement au réseau aluminoborosilicaté et localisées dans les régions dépolymérisées de la structure du verre, les cations terres rares TR^{3+} entourés de 6 à 8 atomes d'oxygène non-pontants et localisés dans les régions silicatées dépolymérisées du

réseau vitreux, les tétraèdres SiO_4, les unités tétraédriques BO_4 dont la charge peut être compensée par Na^+ ou Ca^{2+} (préférentiellement par les cations Na^+), les triangles BO_3 et les unités tétraédriques AlO_4 dont la charge est uniquement compensée par les cations Na^+. Des exemples d'oxygène pontant et non-pontants sont également présentés. RD : région dépolymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène non-pontants NBOs), RP : région polymérisée (c'est-à-dire riche en atomes d'oxygène pontants BOs). Les lignes en pointillé séparent les régions polymérisées des régions dépolymérisées. (N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2752).

Même si l'effet important de la terre rare sur la séparation de phase et la cristallisation des molybdates dans des verres aluminoborosilicatés a été clairement démontré dans notre étude, l'origine exacte de cet effet n'est pas encore parfaitement élucidée. Cependant, d'après les études spectroscopiques que nous avons réalisées (RMN, Raman et absorption optique), l'explication la plus probable semble être celle d'une contribution des ions terres rares à disperser les entités MoO_4^{2-} dans la structure du verre au sein des régions dépolymérisées (Fig. 67) et à gêner leur regroupement dans le liquide surfondu, conduisant ainsi à une diminution de la tendance des entités molybdates à former des clusters et donc à la séparation de phase et à la cristallisation. Alors que les entités molybdates ne sont pas connectées au réseau silicaté (absence de liaisons Mo-O-Si) et sont donc relativement mobiles sous forme d'oxoanions MoO_4^{2-}, les ions terres rares TR^{3+} sont connectés aux NBOs par l'intermédiaire de liaisons ioniques fortes TR-O-Si (indiquées en pointillés dans la Fig. 67).

Bilan des travaux portant sur un verre HTC simplifié contenant à la fois du molybdène et des terres rares

Ces travaux (2008-2011) avaient pour but d'étudier l'impact de la présence simultanée de deux types d'éléments abondants dans les déchets et pouvant poser des problèmes de solubilité dans les verres HTC (séparation de phase, cristallisation), à savoir le molybdène et les terres rares (deux types d'éléments dont les cations présentent une force de champ élevée). L'impact structural et les relations structure-cristallisation liés à la présence de teneurs croissantes en terres rares ou en molybdène seuls dans les verres HTC simplifiés avaient été largement étudiés lors des travaux précédents (2001-2009, comprenant 3 thèses), cette étude qui couplait la présence des terres rares et du molybdène était donc tout à fait complémentaire de ces travaux et a fait l'objet d'une thèse (N. Chouard) en collaboration avec le CEA de Marcoule, dont j'étais l'encadrant principal avec ma collègue O. Majérus.
Il est apparu que MoO_3 jouait un rôle d'agent nucléant en exacerbant la cristallisation de l'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, les sphérules de phase séparée et les cristaux de powellite servant de sites de nucléation hétérogène pour la cristallisation de l'apatite. Parallèlement, l'augmentation de la concentration en oxyde de terres rares dans la composition du verre inhibe la séparation de phase et la cristallisation des molybdates (Na_2MoO_4, $CaMoO_4$) : la solubilité du molybdène dans le verre augmente lorsque la concentration en TR_2O_3 augmente. L'explication la plus probable semble être celle d'une contribution des ions terres rares à disperser les entités MoO_4^{2-} dans la structure du verre et à gêner leur regroupement dans le liquide surfondu (diminution de la tendance des entités molybdates à former des clusters et donc à la séparation de phase et à la cristallisation). Tous ces résultats obtenus en couplant la présence de plusieurs éléments présents dans les déchets ont montré tout l'intérêt de complexifier progressivement la composition du verre afin de mieux comprendre les interactions pouvant exister entre ces divers éléments au sein de la structure du verre.
Cette étude a fait l'objet de 4 publications[151] et 8 communications.

[151] N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2752 ; N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 219; N. Chouard, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 671 (2016) 84; N. Chouard, D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1265 (2010) 115.

3.2.3.5. Incorporation et rôle du zirconium dans les verres

Après nous être intéressés à l'incorporation des terres rares et du molybdène dans les verres, je présenterai ici les principaux résultats obtenus concernant l'impact de l'ajout de zirconium sur la solubilité des terres rares, ceci afin de clore l'ensemble des travaux que nous avons menés sur la structure et la cristallisation des verres HTC. Ces travaux, de bien moindre ampleur que ceux que nous avons menés sur les terres rares et le molybdène, ont fait suite à des études démarrées dans le cadre d'une des thèses sur les verres HTC (A. Quintas). Rappelons que la présence de zirconium dans un verre nucléaire peut avoir plusieurs origines (Tableau 1): produit de fission, élément de l'alliage constituant les gaines de combustible (zircalloy) et ajout volontaire dans la fritte de verre pour fabriquer le verre nucléaire. En raison de sa force de champ élevée le cation Zr^{4+} est connu pour présenter des problèmes de solubilité dans certaines compositions de verres et suivant les cas pour jouer un rôle d'agent nucléant[152].
Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'effet de l'ajout de teneurs croissantes en ZrO_2 à un verre HTC simplifié riche en terres rares, au niveau structural et de la cristallisation. Pour ces verres, la formation de liaisons fortes Si-O-Zr aux dépens des liaisons plus faibles Si-O-(Na,Ca) a été mise en évidence par spectroscopie Raman (Fig. 68a). L'aluminium reste toujours présent sous forme d'entités tétraédriques $(AlO_4)^-$ avec une compensation de charge préférentielle par les ions Na^+, mais l'environnement du bore est significativement affecté par l'ajout de zirconium : une importante diminution de la proportion d'unités $(BO_4)^-$ est mise en évidence par RMN. Cela traduit un déplacement de l'équilibre suivant vers la droite au sein du liquide quand la teneur en Zr augmente: $(BO_4^-,Na^+) \leftrightarrow BO_3 + Na^+ + NBO$. Ce déplacement vers la droite est attribuable à l'existence d'une compétition entre le zirconium et le bore pour s'associer avec les ions Na^+ afin de compenser l'excès de charge négative des octaèdres[153] $(ZrO_6)^{2-}$ et des tétraèdres $(BO_4)^-$. Toutefois, une analyse quantitative de nos données a montré que la quantité d'ions sodium ainsi « libérés » lors de la transformation d'unités $(BO_4)^-$ en unités BO_3 n'est pas suffisante pour assurer la compensation de charge de la totalité des octaèdres $(ZrO_6)^{2-}$. Une fraction croissante d'ions sodium jouant initialement un rôle de modificateur près des NBOs est donc mobilisée par le zirconium pour permettre son insertion dans le réseau silicaté. L'étude par EXAFS au seuil L_{III} du néodyme montre que la distance moyenne Nd-O augmente avec la teneur en ZrO_2 (Fig. 68b). Cela peut s'expliquer par la contribution croissante des ions Ca^{2+} à la compensation de charges des polyèdres de coordination des ions Nd^{3+} dans le réseau vitreux à mesure que les ions Na^+ présents sont de plus en plus mobilisés par les unités $(ZrO_6)^2$. Ces différents effets structuraux sont résumés dans la Fig. 69. Pour plus de détails voir le tiré à part de l'article donné en annexe.

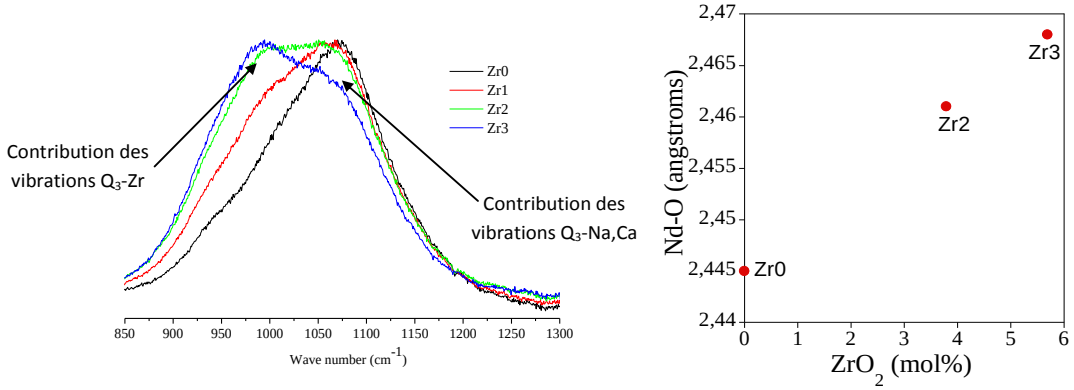


Figure 68. a. (gauche) Evolution des spectres Raman des verres de la série de verres à teneur croissante en ZrO_2. **b.** (droite) Evolution de la distance moyenne Nd-O déterminée par EXAFS (seuil L_{III} Nd) pour les verres de la série au zirconium. Teneur en ZrO_2 (mol%) : Zr0 (0%), Zr1 (2%), Zr2 (4,2%), Zr3 (6,2%).

[152] L. Cormier et al. *Mater. Chem. Phys.* 152 (2015) 41.
[153] Par EXAFS au seuil K de Zr, il a été mis en évidence que les ions Zr^{4+} étaient localisés dans des sites en coordinence 6 et connectés au réseau silicaté dans nos verres.

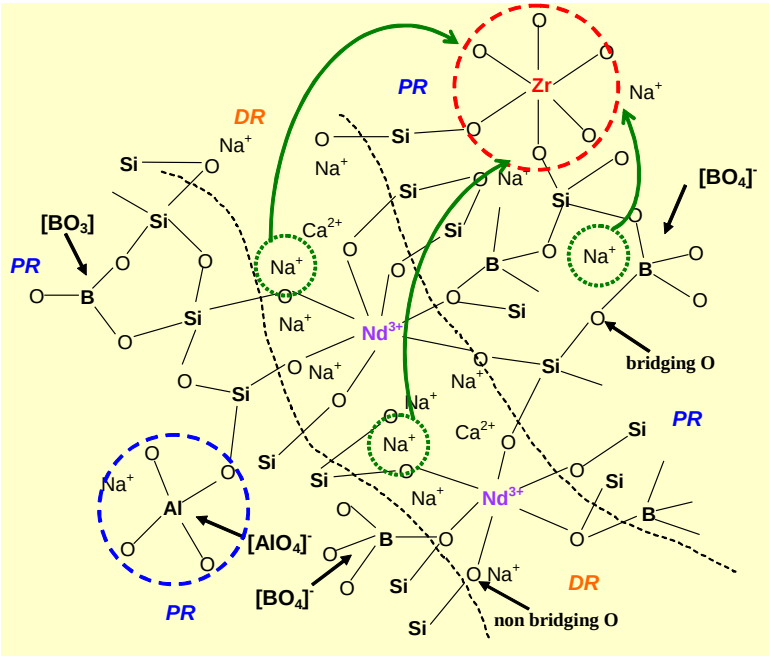


Figure 69. Effet de l'ajout de zirconium sur la distribution des ions Na^+ dans la structure du verre simplifié HTC renfermant des ions Nd^{3+} (le zirconium s'incorpore dans le réseau silicaté sous forme ZrO_6^{2-} en mobilisant les ions Na^+ localisés initialement près des unités BO_4^- et des NBOs, mais n'affecte pas ceux près des unités AlO_4^-).

Concernant la tendance à la cristallisation, il apparaît que dans tous cas l'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ est la seule phase qui cristallise. De plus, lors de traitements de nucléation-croissance, alors que cette phase se forme préférentiellement au niveau de la surface en absence de Zr ou pour les faibles teneurs en ZrO_2, la nucléation se produit intensivement dans le cœur du verre lorsque la teneur en Zr augmente (Fig. 70a). L'ajout de ZrO_2 a donc un effet nucléant sur la cristallisation de l'apatite. Celui-ci peut s'expliquer simplement à partir des résultats structuraux obtenus. La tendance croissante à la cristallisation de l'apatite serait due à la fois à la diminution de la quantité d'ions Na^+ disponibles pour permettre l'incorporation des ions Nd^{3+} dans les zones dépolymérisées du réseau et à l'augmentation consécutive de la proportion relative d'ions Ca^{2+} (Figs. 69 et 70b) permettant d'assurer la compensation de charges des polyèdres de coordination du néodyme (conduisant ainsi à un rapprochement structural des ions Ca^{2+} et Nd^{3+} présents dans la structure des cristaux d'apatite).
Ces travaux ont conduit à 3 publications[154] et 2 communications.

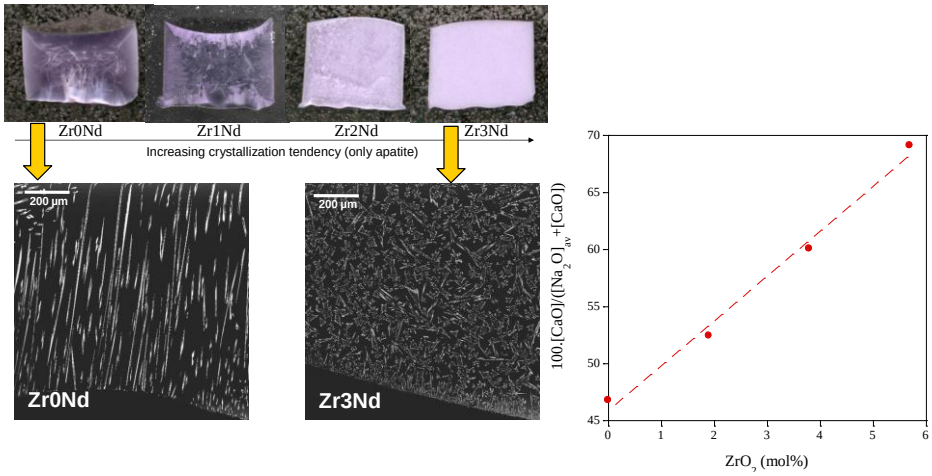


Figure 70. **a.** (gauche) Effet de l'ajout de zirconium sur la tendance à la cristallisation au cours d'un traitement thermique de nucléation et croissance (en haut photographies, en bas clichés MEB en électrons rétrodiffusés). **b.** (droite) Effet de l'ajout de zirconium sur la proportion de calcium susceptible d'être disponible pour compenser les polyèdres de coordination du néodyme (détermination à partir de la composition et des résultats RMN). Teneur en ZrO_2 (mol%) : Zr0 (0%), Zr1 (2%), Zr2 (4,2%), Zr3 (6,2%).

[154] D. Caurant et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1265 (2010) 89 ; A. Quintas, D. Caurant et al. *J. Alloys Compd.* 714 (2017) 47; A. Quintas, D. Caurant et al. J. Alloys Compd. 719 (2017) 383.

CHAPITRE 4

Verres et glaçures du patrimoine

4.1. Introduction

Ce chapitre présente les études réalisées ou en cours depuis janvier 2014, que je mène en commun avec ma collègue O. Majérus de l'IRCP, dans le cadre de la nouvelle équipe Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH) de l'IRCP en collaboration avec le C2RMF (et plus particulièrement avec A. Bouquillon, P. Lehuédé, I. Biron et Y. Coquinot). Ces travaux concernent des objets du patrimoine, soit totalement vitreux, soit sous forme de glaçures (fines couches vitreuses plombifères ou alcalines) apposées à la surface d'objets en céramique. Seront d'abord présentées les études menées sur les glaçures (plombifères et alcalines), puis celles relatives aux problèmes d'altération atmosphérique (humidité) et de protection des objets en verre du patrimoine dans les musées. Pour ces différents travaux, certaines caractérisations structurales ont pu être réalisées directement sur de petits prélèvements effectués sur des objets du patrimoine ou sur des morceaux (tessons). Cependant, l'essentiel de nos études visant à remonter aussi bien aux techniques de fabrication mises en œuvre au cours de différentes époques et dans différents lieux, qu'à la compréhension des processus d'altération atmosphérique a été réalisé au moyen d'échantillons synthétisés au laboratoire en contrôlant les paramètres de synthèse ou d'altération, à partir de l'analyse d'échantillons du patrimoine.

Concernant les glaçures, nous nous sommes intéressés à deux catégories d'objets du patrimoine très différentes. Tout d'abord, des objets très anciens (environ - 4000 ans avant J.C) provenant de la nécropole de Suse 1 (Moyen-Orient, Iran actuel) et recouverts de décors noirs. Du point de vue de leur microstructure et de leur composition ces décors[155] s'apparentent à de très fines vitrocéramiques très riches en fer (18-31% Fe_2O_3 massiques) au sein desquelles une forte cristallisation de phases riches en fer a été mise en évidence (décors à base de SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3). L'objectif de cette étude était de comprendre les paramètres du procédé de cuisson (profil température-temps, caractère oxydo-réducteur de l'atmosphère) et de tenter d'identifier le type de matières premières utilisées par les artisans de l'époque, ayant pu conduire à la forte cristallisation observée. Cette problématique a fait l'objet de la thèse de K. Zarkout démarrée en septembre 2013 (financement Ministère de la Recherche) et dont j'étais l'un des encadrants, mais qui s'est malheureusement arrêtée prématurément en 2016 au moment de la rédaction du mémoire, suite à la démission du doctorant. Ces travaux restent à poursuivre et à publier. Le deuxième type de glaçures que nous avons étudié provient d'objets en céramique datant de la Renaissance française produits par Bernard Palissy (1510-1590). A la différence des décors précédents, celles-ci sont très riches en plomb (PbO ~ 60% en masse) et appartiennent au système SiO_2-PbO-Al_2O_3. En fonction de leur couleur et de leur transparence, différents colorants et opacifiants ont été identifiés. Pour l'instant nous nous sommes essentiellement intéressés aux glaçures de couleur miel à brune due à la présence d'oxyde de fer volontairement introduit dans leur composition. De la même façon que pour les décors noirs de Suse, nous avons cherché à comprendre les paramètres du procédé de cuisson (température, conditions de refroidissement) et le type de matières premières qu'a pu utiliser Palissy. Toutefois, en raison de la plus faible teneur en colorant, les glaçures sont ici très peu cristallisées dans leur épaisseur, mis à part celles opacifiées à l'étain. En revanche, des phénomènes de cristallisation sont fréquemment observés au niveau de l'interface d'interaction

[155] Pour les dépôts d'aspect mat très fortement cristallisés on utilise ici le terme de « décors » plutôt que de « glaçures » qu'on reserve pour les dépôts d'aspect brillant avec une forte proportion de phase vitreuse.

entre la glaçure et la pâte céramique sous-jacente. Cette problématique fait actuellement l'objet de la thèse de G. Roisine (démarrée en novembre 2015). Pour ces deux types d'études sur les glaçures, des micro-prélèvements ont pu être réalisés sur des tessons archéologiques provenant de fouilles et caractérisés, afin de remonter à leur composition locale et globale, à leur microstructure et à la structure des différentes phases présentes (MEB, EDX, microsonde électronique…). Parallèlement, afin de tenter de comprendre les conditions de préparation des glaçures de ces différentes époques et de cerner la nature des matières premières qui ont pu être utilisées, des échantillons de composition proche ont été reproduits au laboratoire en faisant varier systématiquement différents paramètres (température et durée de traitement thermique, vitesse de refroidissement, présence ou non d'un substrat argileux sous-jacent, teneur en colorant (Fe_2O_3)…) et comparés aux échantillons du patrimoine.
Concernant les problèmes d'altération atmosphérique des verres du patrimoine, suivant les périodes et les lieux de production, leur composition peut fortement varier (teneurs et nature des alcalins par exemple) et dans certains cas leur surface peut présenter de fortes dégradations par suite de leur réaction avec l'atmosphère ambiante (lors de leur conservation en musée par exemple). C'est pourquoi nous avons mené des études afin de mieux comprendre les mécanismes d'altération atmosphérique des verres (interaction avec l'humidité, et non pas avec de l'eau liquide comme lors d'un ruissellement ou d'une immersion) et de proposer des moyens de protection (dépôt de surface) permettant de ralentir les processus d'altération. Cette thématique de recherche, pilotée par O. Majérus, a fait l'objet de la thèse de F. Alloteau soutenue en 2017 (financement PSL). Dans ce cadre, des verres plus ou moins altérables représentatifs de différentes époques ont été préparés en laboratoire et altérés en atmosphère humide contrôlée (principalement en enceinte climatique). Les mécanismes d'altération ont été étudiés et nous nous sommes focalisés sur le rôle bénéfique que pouvait présenter un dépôt de de sels de zinc en surface sur la protection de ces verres.

4.2. Les glaçures de la Renaissance

4.2.1. Contexte et objectif des études réalisées

Ces travaux concernent les céramiques glaçurées produites par Bernard Palissy (1510-1590), célèbre maître céramiste de la Renaissance française (Fig. 71a). Palissy est très connu pour ses créations et son travail acharné[156] sur les émaux[157] à partir de 1540 environ dans le sud de la France (Saintes) puis à Paris près du Louvre à partir de 1566. Il est célèbre en particulier pour ses « rustiques figulines » qui sont des céramiques glaçurées visant à reproduire des éléments naturels (Fig. 71b). Afin de réaliser des œuvres imitant les pierres jaspées et marbrées, il a également mis au point une technique d'argiles mêlées polychromes (« terres mêlées ») (Fig. 71c). Ces différents assemblages constituent une réalisation unique issue d'une expérimentation longue dont Palissy a volontairement caché les étapes dans ses écrits[158], il nous délivre

[156] *« Sans avoir esgard que je n'avais nulle connaissance des terres argileuses, je me mis à chercher les esmaux, comme un homme qui taste en ténèbres* » (B. Palissy, *Discours admirables. De l'art de terre, de son utilité, des esmaux et du feu* (1580) p 274)

[157] Palissy utilise le terme d'*esmail* pour désigner la matière dont il recouvre ses supports argileux. Le terme d'émail ne revêt pas le même sens de nos jours qu'à l'époque de Palissy, il indique aujourd'hui plutôt la formation d'une couche vitreuse à base d'oxydes sur une surface métallique. De même, on appelle aujourd'hui glaçure une couche vitreuse à base d'oxydes formée sur un support céramique (D. Rhodes, *Terres et glaçures : La Poterie*, Paris (Dessain et Tolra) (1976)).

[158] Bernard Palissy se refuse à donner les secrets de ses techniques de fabrication de céramiques glaçurées à ses contemporains, techniques qu'il a acquises au prix d'efforts considérables, d'un travail acharné et de nombreux essais. Ainsi, il explique : *« Les fautes que j'ay faites en mettant mes esmaux en dozes m'ont plus apprins que non pas les choses qui se sont bien trouvees : par quoy je suis d'avis que tu travailles pour chercher laditte doze, aussi bien que j'ay fait, autrement tu aurois trop bon marche de la science, et peut-estre que ce seroit la cause de te la faire mepriser » ; « Je sçai bien qu'il ny a gens au monde qui facent bon marché des secrets & des arts, sinon*

seulement quelques informations sur les matières premières qu'il a pu utiliser pour préparer ses glaçures[159]. Ils témoignent d'une démarche scientifique totalement nouvelle pour son temps[160].

Figure 71. a. (gauche) Portrait de Bernard Palissy (Château d'Écouen, Musée National de la Renaissance). **b.** (centre) Bassin rustique (Louvre), Bernard Palissy (1550). **c.** (droite) Tesson de terres mêlées recouvert en partie d'une glaçure miel. Le fragment est l'un de ceux retrouvés lors des fouilles dans les Jardins du Carrousel du Louvre.

Le but des travaux que nous menons avec le C2RMF (A. Bouquillon) dans le cadre de l'équipe PCMTH est de tenter d'élucider les procédés d'élaboration du maître émailleur (dépôt d'un mélange glaçurant ou d'une fritte de verre pré-élaborée en surface de la céramique avant cuisson ? température maximale de traitement thermique et vitesse de refroidissement mises en œuvre ?) et les matières premières qu'il a pu utiliser (nature des matières premières colorantes ? présence de porteur d'alumine dans le mélange glaçurant déposé ?) en adoptant une double approche. Tout d'abord en caractérisant la microstructure (MEB), la structure (DRX, Raman) et la composition (EDX, PIXE) d'échantillons authentiques issus de la production de Palissy en réalisant des micro-prélèvements sur un corpus de tessons glaçurés mis à jour lors des fouilles réalisées dans les jardins du Carrousel du Louvre à Paris à partir 1984, à l'endroit où se trouvait son atelier (site actuel du C2RMF). Puis dans un deuxième temps, à partir de la connaissance de la composition des différentes glaçures de colorations différentes[161] de Palissy, en réalisant des synthèses à l'échelle du laboratoire en testant différents types et différentes concentrations de matières premières (colorants apportant le fer, introduction ou non d'alumine) et différents scénarios d'élaboration (température de palier, vitesse de refroidissement) et en caractérisant et en comparant les échantillons obtenus avec les échantillons archéologiques authentiques (microstructure et structure, étude de l'interface glaçure-pâte : gradients de diffusion, existence de cristaux…). Un autre intérêt de ces travaux est d'apporter des éléments forts d'authentification des objets attribués à Palissy exposés à travers le monde dans les musées.

---

ceux ausquels il ne coustent gueres : mais ceux qui les ont pratiquez a grands frais & labeurs ne les donnent ainsi legerement ». (B. Palissy *Discours admirables. De l'art de terre, de son utilité, des esmaux et du feu* (1580) p 291).

[159] Pour la réalisation de ses glaçures Bernard Palissy n'a laissé que peu d'indices dans ses écrits concernant les matières premières qu'il aurait utilisées ainsi que sur leur méthode d'application et leur cuisson. Il évoque seulement en une phrase les ingrédients employés dans ses recettes de glaçure: « *Les esmaux dequoy je fais ma besogne, sont faits d'estaing, de plomb, de fer, d'acier, d'antimoine, de saphre, de cuivre, d'arène, de salicort, de cendre gravelée, de litharge, de pierre de Périgord. Voilà les propres matières desquelles je fais mes esmaux.* » (B. Palissy *Discours admirables. De l'art de terre, de son utilité, des esmaux et du feu* (1580) p 291)

[160] A. Bouquillon et al. *Techne* 20 (2004) 69.

[161] La palette chromatique utilisée par Palissy dans ces glaçures est très variée, les analyses ont démontré que celles-ci étaient colorées grâce à l'ajout de différents oxydes métalliques : l'oxyde de cuivre pour les glaçures vertes, l'oxyde de fer pour les glaçures jaunes à brunes, l'oxyde de manganèse pour les glaçures violettes et noires, et l'oxyde de cobalt pour celles de couleur bleue. L'oxyde d'étain SnO_2 est ajouté comme opacifiant dans les glaçures opaques (A. Bouquillon et al. *The Renaissance Workshop*, eds. D. Saunders et al. Archetype Publications, London (2013) 152).

Ces travaux font l'objet de la thèse de G. Roisine (financement DIM Oxymore, Ile de France, soutenance prévue fin 2018) dont je suis l'un des encadrants, de 3 stages de Master 2 et d'une collaboration avec l'IMPMC (L. Cormier, UMR 7590, Paris).

4.2.2. Les échantillons archéologiques de Palissy

D'après les analyses EDX et PIXE et les caractérisations MEB, les tessons glaçurés de Palissy issus des fouilles du Louvre apparaissent typiquement constitués (Fig. 72):
- d'un substrat en grande partie cristallisé obtenu par cuisson d'une pâte contenant le plus souvent plus de 30% d'argile kaolinitique (alumineuse) qui lui confère un caractère fortement réfractaire et un faible coefficient de dilatation thermique et du quartz comme dégraissant.
- d'une couche de glaçure plombifère d'environ 100 µm d'épaisseur (Fig. 72), constituée d'oxyde de plomb PbO (de l'ordre de 60 % en poids) et de silice (plus de 20 % en poids)[162]. Elle contient aussi de l'alumine en proportions variables (de 4 à 8 % en poids, Fig. 73b) qui pourrait avoir été ajoutée pour modifier sa viscosité lors du chauffage et/ou limiter la tendance à la cristallisation lors du refroidissement de la phase vitreuse. Ainsi, d'après le diagramme de phase SiO_2-PbO-Al_2O_3 (Fig. 73a), on constate que les glaçures de Palissy sont localisées dans une région du diagramme où la variation de la teneur en Al_2O_3 dans la composition a un effet considérable sur la température de liquidus (c'est également le cas pour la viscosité, voir plus bas Fig. 78b). Il est à noter qu'une partie de l'alumine présente dans les glaçures pourrait également provenir d'une dissolution partielle du substrat en céramique dans la glaçure[163] dont l'épaisseur est très faible, suivie d'une diffusion de l'aluminium. L'étude des profils de concentrations élémentaires au sein des glaçures de Palissy (Fig. 74) montre en effet l'existence de phénomènes de diffusion (en particulier de l'aluminium de la pâte vers la glaçure). On trouve aussi dans les glaçures moins de 2 % en masse d'oxydes modificateurs (CaO, K_2O et Na_2O) et des oxydes métalliques colorants[164] ou opacifiants (Tableau 3). Pour l'instant les études ont été uniquement axées sur les glaçures colorées par le fer (Fig. 72), dont un exemple de composition est donné dans le Tableau 3.

Figure 72. Exemple de glaçure de couleur miel à la surface de tessons argileux issus des fouilles du Louvre (atelier B. Palissy). Le cliché MEB présenté à droite, et correspondant au tesson central, montre l'existence d'une cristallisation essentiellement à l'interface glaçure - pâte.

Oxydes	**PbO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**Fe_2O_3**	MgO	Na_2O	CaO	TiO_2	K_2O
Composition moyenne (%masse)	**59,15 ±2,78**	**5,98 ±0,88**	**29,16 ±2,03**	**3,39 ±0,85**	0,17 ±0,10	0,11 ±0,12	0,83 ±0,48	0,42 ±0,08	0,26 ±0,14

Tableau 3. Composition moyenne issue d'analyses EDX réalisées sur 15 glaçures de couleur miel de Palissy, on constate que ces glaçures sont majoritairement constituées de SiO_2, PbO, Al_2O_3 et Fe_2O_3.

[162] Cela revient à des concentrations molaires de l'ordre de 30 à 40% en PbO.
[163] J. Molera et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1120.
[164] Dans le cas des glaçures de teinte miel à brune la teneur en Fe_2O_3 est généralement comprise entre 2 et 5 % en poids.

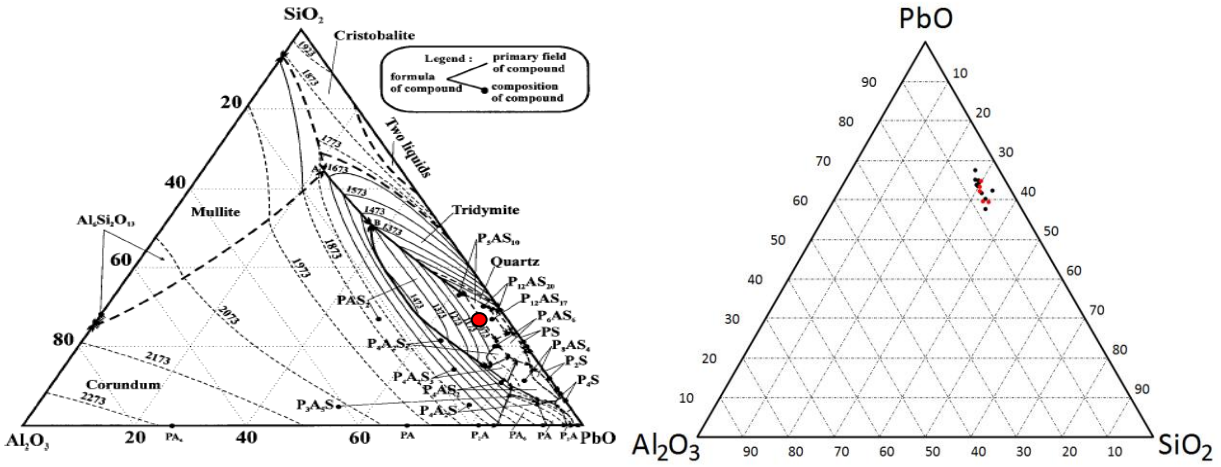


Figure 73. a. (gauche) Diagramme de phase du système SiO_2-PbO-Al_2O_3 (Chen et al. *Metal. Mater. Trans. B* 32 (2001) 997). Le point rouge correspond à la projection sur le ternaire d'une composition de glaçure de Palissy. **b.** (droite) Variation de la composition de différentes glaçures miel-brunes provenant de différents tessons de Palissy projetées dans le ternaire SiO_2-PbO-Al_2O_3 (% massiques, analyse EDX).

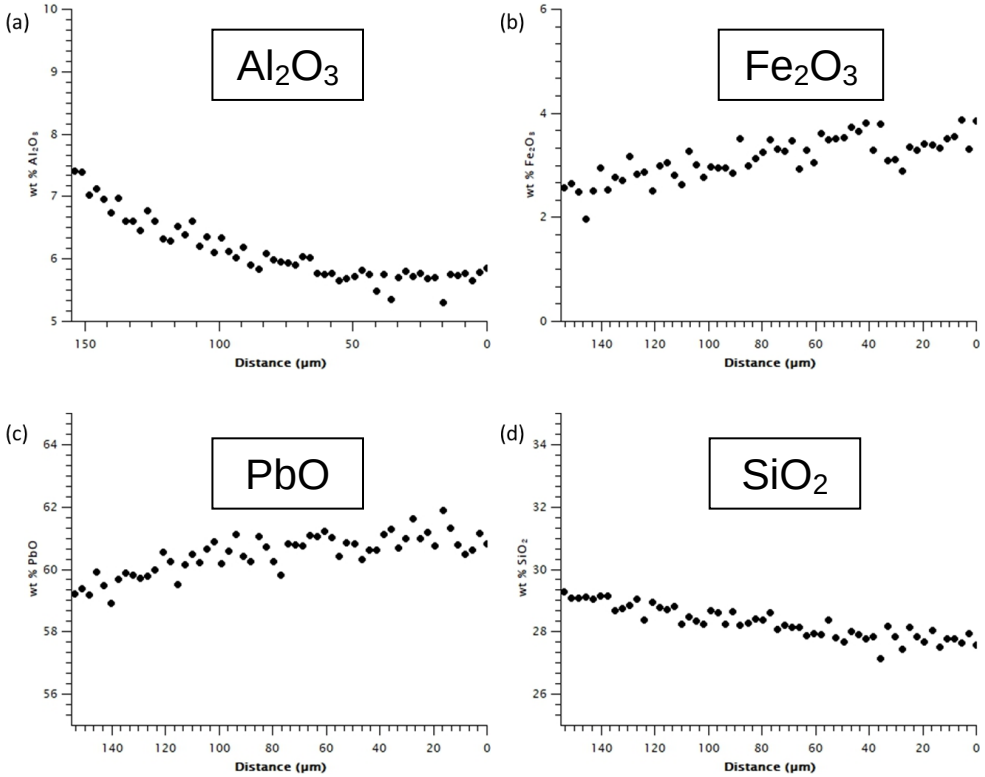


Figure 74. Profils de concentration des éléments chimiques (Al (a), Fe(b), Pb(c), Si(d)) depuis l'interface glaçure-pâte vers la surface de la glaçure, déterminés par EDX pour une glaçure archéologique de Palissy (teneurs exprimées en pourcentages d'oxydes massiques ; le point de départ des abscisses (0) correspondant à la surface de la glaçure.

Bien que les glaçures colorées par le fer apparaissent transparentes, la microscopie électronique à balayage révèle cependant une importante micro-cristallisation de feldspaths plombifères ($K_{1-x}(Pb,Ca)_x(Al,Fe)_{1+x}Si_{3-x}O_8$) près de l'interface avec le substrat céramique (Fig. 72). Leur formation peut provenir d'une dévitrification hétérogène de la glaçure au cours de l'élaboration, mais elle peut aussi avoir résulté de la diffusion d'ions Al^{3+} du substrat vers la glaçure fondue ou surfondue (Fig. 74), qui auraient ensuite initié une cristallisation avec des éléments de la glaçure. Ce point reste à élucider en étudiant de manière plus fine l'interface au MET et en analysant spécifiquement les cristaux d'intérêt (cartographie d'éléments chimiques

par EDX, diffraction électronique, imagerie haute résolution, EELS …)[165] et en synthétisant des glaçures à partir de fritte de verre de silicate de plomb avec ou sans aluminium sur pâte, suivi de caractérisations (profils de concentrations, cristallisation d'interface). De plus, pour certains échantillons archéologiques (avec les glaçures les plus riches en fer (~ 5,4% massiques Fe_2O_3)), la présence de cristaux d'hématite (Fe_2O_3) dans l'épaisseur de la glaçure a été mise en évidence.

4.2.3. Synthèse et caractérisation de glaçures reproduites au laboratoire

Afin d'apporter des éléments de compréhension sur le mode d'élaboration mis en œuvre par Palissy pour préparer ses glaçures, des séries d'échantillons ont d'abord été préparées hors support céramique en traitant thermiquement des mélanges de matières premières à différentes températures en creuset de platine et suivant deux types de refroidissement (rapide (trempe) ou lent) pour savoir si les phases cristallines susceptibles d'être présentes dans les glaçures étaient plutôt formées lors de la montée ou perduraient (infondus) ou bien encore se formaient au cours du refroidissement dans le four. La composition choisie (riche en fer) pour cette étude a été la suivante : 24,3 SiO_2 - 63,7 PbO - 4,3 Al_2O_3 - 5,4 Fe_2O_3 - 1,1 CaO - 0,3 K_2O (% massiques) et correspond à une composition de glaçure brune issue des fouilles archéologiques du Louvre. Différents types de matières premières apportant le fer ont été testées (Fe_2O_3 (hématite), $Fe(acac)_3$ (tri-(acétylacétonato) de fer), FeOOH (goethite)) afin de mettre en évidence un éventuel effet de la nature du porteur de fer au sein du mélange de départ, mais peu de différences ont été observées au niveau de la cristallisation dans les échantillons obtenus. En revanche, il est rapidement apparu lors de nos essais que l'état de dispersion du fer au sein du mélange était particulièrement important (tendance plus ou moins marquée à l'agglomération des particules d'oxyde de fer dans la glaçure).

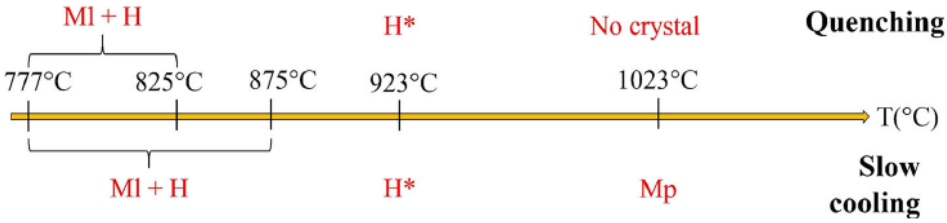


Figure 75. Succession des phases cristallines présentes dans les échantillons préparés à partir de Fe_2O_3 et traités 10h aux températures de palier indiquées sur la figure suivi d'une trempe (quenching) ou d'un refroidissement lent (5°C/h, slow cooling)

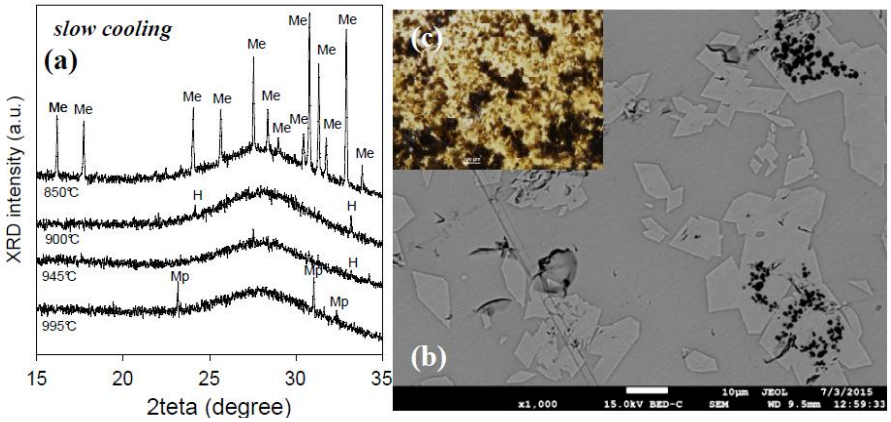


Figure 76. a. (gauche) Diagrammes DRX d'échantillons traités à la température de palier indiquée sur la figure et refroidis lentement (Me: melanotekite, H: hématite, Mp: magnétoplombite). **b.** (droite) Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon chauffé à 850°C montrant des cristaux d'hématite (noir) et de melanotekite (clair) dans le verre résiduel (gris). Une micrographie optique de cet échantillon est montrée en haut à gauche du cliché MEB.

[165] Pour réaliser cette étude un post-doctorat spécifique a démarré début 2018 en collaboration avec l'IMPMC (N. Menguy, L. Cormier).

De manière générale, suivant la température de palier et la vitesse de refroidissement, différentes phases cristallines successives ont été mises en évidence par DRX et Raman (Figs. 75 et 76) : quartz, hématite, feldspath riche en (K,Pb), melanotekite ($Pb_2Fe_2Si_2O_9$) et magnétoplombite ($PbFe_{12}O_{19}$). Ainsi, on observe la succession suivante de phases cristallines riches en fer en fonction de la température de palier (Fig. 75):
- formation de cristaux de melanotekite (Ml) à partir d'agrégats d'hématite (H) (Fig. 76b),
- disparition des cristaux de melanotekite et recristallisation de cristaux d'hématite (H*),
- disparition des cristaux d'hématite,
- cristallisation de magnétoplombite (Mp) uniquement au refroidissement.

Ces différents résultats de cristallisation ont été publiés[166] (voir tiré à part de l'article dans l'Annexe de ce mémoire).

Des verres de même composition que les glaçures de Palissy en faisant varier la teneur en Fe_2O_3 ont également été préparés et il apparaît que c'est seulement pour les plus fortes teneurs en fer (> 3,6 % massiques) que des cristaux riches en fer ont été observés (magnétoplombite, hématite), en accord avec les observations faites sur les tessons archéologiques.

Parallèlement à ces études sur les glaçures en l'absence de pâte, pour tenter de se rapprocher des glaçures réelles, des traitements thermiques de mélanges de matières premières ou de poudre de fritte de verre plombifère ont été déposés sur des supports céramiques argileux (cuits ou crus) de composition très proche de ceux des céramiques de Palissy et traités en four à bois (collaboration avec l'Institut National du Patrimoine (INP), Aubervilliers) ou en four électrique (évolution thermique plus facile à contrôler). En effet, d'après la littérature relative à l'élaboration des glaçures plombifères, plusieurs alternatives en ce qui concerne la nature du dépôt en surface de la pâte avant chauffage peuvent avoir été mises en œuvre pour former les glaçures (PbO seul, mélange de matières premières, fritte de verre broyée, Fig. 77a)[167]. Les échantillons obtenus ont été analysés et l'étude de la diffusion de l'aluminium de la pâte vers la glaçure (Fig. 77b) est en cours, en fonction notamment de la composition de la fritte de verre déposée (avec ou sans alumine). Il est intéressant de noter que dans tous les cas, les teneurs finales en Al_2O_3 des glaçures obtenues sont proches (de l'ordre de 5% en masse en moyenne) ce qui paraît être la limite d'incorporation de Al_2O_3 à 1000°C (T maximale choisie).

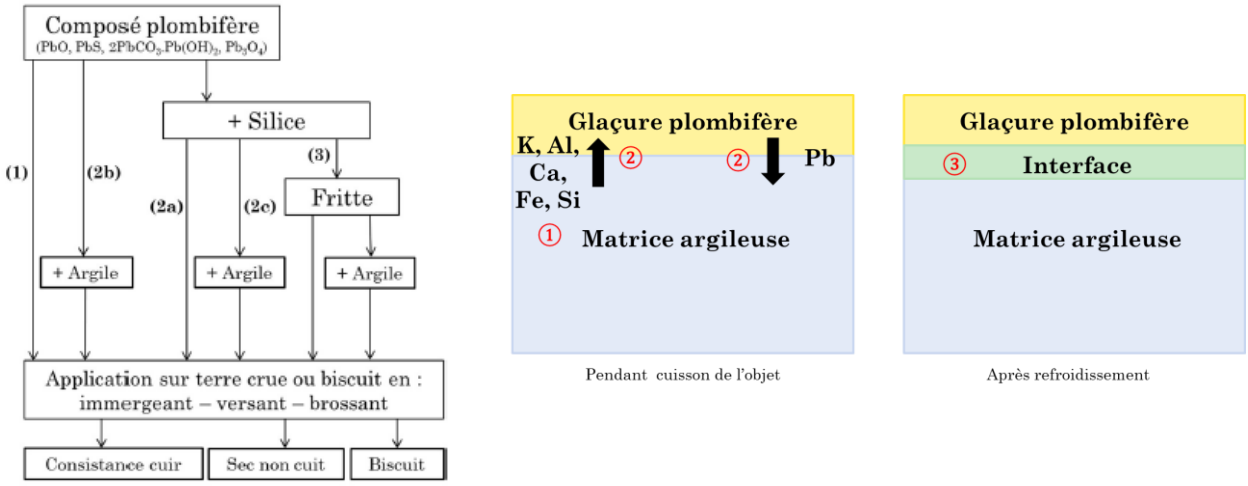


Figure 77. a. (gauche) Différentes méthodes possibles de préparation de glaçures plombifères transparentes (d'après Tite et al. *Archaeometry* 40 (1998) 241). **b.** (droite) Processus de digestion-diffusion ayant lieu au moment de la cuisson et du refroidissement entre le support argileux et la glaçure : (1) Décomposition des phases

[166] G. Roisine, N. Capobianco, D. Caurant et al. *Appl. Phys. A* 123 (2017) 501.

[167] L'étude des glaçures obtenues après ces essais à l'INP en four à bois montre que le dépôt d'un mélange de matières premières conduit toujours à des infondus ce qui n'est pas le cas lors du dépôt d'une fritte. Cela tend à prouver que Palissy (dont les glaçures sont généralement exemptes d'infondus) aurait utilisé de la fritte pour préparer ces glaçures. Par ailleurs, la découverte dans son atelier (Louvre) de matériel pour préparer de la fritte de verre (B. Dufay, Revue de l'Art 1987) tend à accréditer cette hypothèse.

formant le support céramique, (2) Inter-diffusion des éléments chimiques présents dans la glaçure et le support céramique, (3) Formation de l'interface (cristaux de feldspaths de plomb et de potassium).

L'ensemble des résultats obtenus pour l'instant suite à ces différentes études par synthèse et en réalisant des comparaisons avec les glaçures authentiques de Palissy, suggèrent que ce dernier a préparé ses glaçures plutôt:
- en déposant préférentiellement une fritte de verre coloré broyé en surface de ses céramiques préalablement cuites (biscuits) et non pas un mélange de matières premières,
- en préparant ses frittes de verre à plus de 950°C (pour qu'elles soient exemptes de cristaux),
- en chauffant ces céramiques décorées à T < 1000°C (en raison de la faible taille des cristaux présents au niveau de l'interface).

La base des glaçures de Palissy appartenant au système ternaire SiO_2-PbO-Al_2O_3 (Tableau 3, Fig. 73b) comme c'est le cas de beaucoup de glaçures plombifères du patrimoine, nous avons choisi de nous pencher de façon plus fondamentale sur la structure de ce type de verres ternaires qui n'a fait l'objet que de très peu d'études structurales dans la littérature[168] en comparaison des verres binaires SiO_2-PbO[169]. Pour cela, des séries de verres riches en plomb ont été élaborées avec des rapports SiO_2/PbO proches de ceux de Palissy (Fig. 78a).

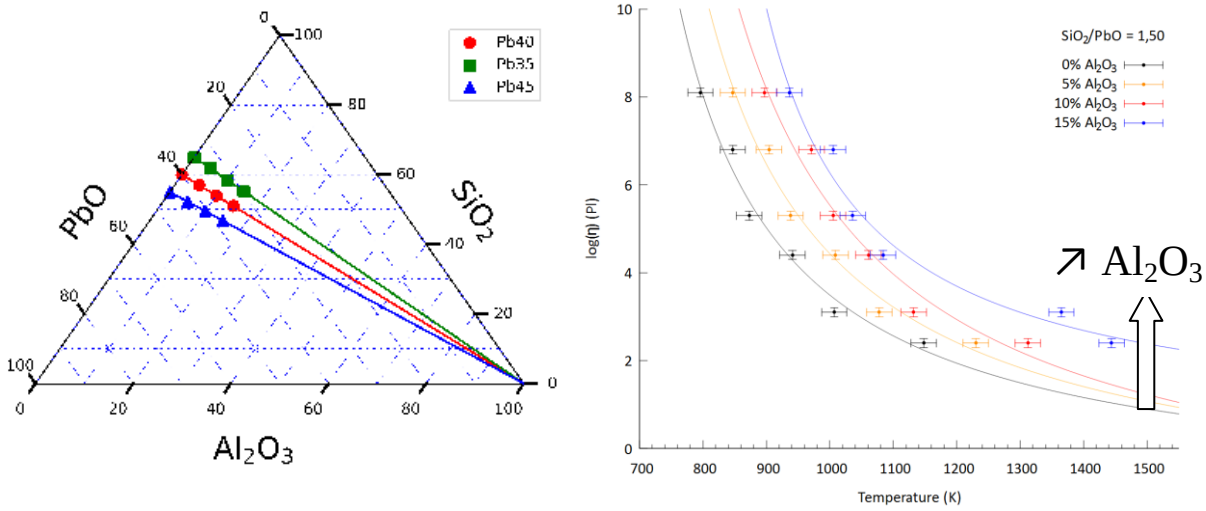


Figure 78. a. (gauche) Séries de verres ternaires SiO_2-PbO-Al_2O_3 (mol%) à teneurs variables en Al_2O_3 préparés pour les études structurales. **b.** (droite) Effet de la teneur en Al_2O_3 sur la viscosité des verres SiO_2-PbO-Al_2O_3 (les courbes représentent des affinements VFT).

Une des questions structurales est ici de comprendre comment l'ajout de teneurs croissantes en Al_2O_3 (0 - 15 % mol) au binaire SiO_2-PbO modifie la structure des verres et de quelle façon l'aluminium et le plomb s'insèrent dans le réseau vitreux. L'étude de ces verres par spectroscopie Raman et RMN (^{27}Al, ^{29}Si, ^{17}O) est en cours (collaboration avec T. Charpentier, CEA Saclay). Des études structurales complémentaires par diffusion des rayons X et des neutrons sont également en cours (collaboration avec L. Cormier, ICMCP Paris). Parallèlement, des mesures de viscosité en fonction de la température ont été réalisées sur ces verres (collaboration avec F. Méar ENSCL Lille)[170] et ont montré que l'introduction de teneurs croissantes en Al_2O_3 conduisaient à une forte augmentation de la viscosité du liquide fondu et surfondu (Fig. 78b) comme c'est le cas lors de l'ajout d'alumine à des compositions silicatées

[168] I. Ben Kacem, thèse de doctorat de l'Université Paris-Est (2017) ; K. Barghavi et al. *J. Lum.*161 (2015) 417.
[169] F. Angeli et al. *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 11549; I. Ben Kacem et al. *Chem. Geol.* (2017) 104; S.K. Lee et al. *J. Phys. Chem.* 119 (2015) 748.
[170] La viscosité en fonction de la température a été estimée indirectement par microscopie à platine chauffante (HSM, hot stage microscopy) qui permet de remonter rapidement, et avec peu de matière (~100 mg) aux courbes viscosité - température d'un matériau à partir de 6 points caractéristiques (suivi de l'évolution de la forme de l'échantillon au chauffage) (M. J. Pascual et al. *Phys. Chem. Glasses* 46 (2005) 512; M. J. Pascual et al. *Phys. Chem. Glasses* 42 (2001) 61).

sodocalciques. Afin d'apporter des éléments supplémentaires sur la température de cuisson des glaçures de Palissy, des mesures de viscosité sont également en cours sur des verres de compositions plus complexes à teneur variable en fer (d'après la littérature, la viscosité optimale de « glaçage » serait de 10^4 Poises)[171].

Bilan des travaux réalisés sur les glaçures de Bernard Palissy

Ces études réalisées durant la période 2014-2017 sur les glaçures plombifères (~ 60% PbO en poids) transparentes de Bernard Palissy sont toujours en cours et font l'objet d'une thèse que j'encadre au sein de l'équipe commune PCMTH entre l'IRCP et le C2RMF. Elles ont également fait l'objet de 3 stages de Master 2.
Elles ont été centrées sur les glaçures de teinte miel colorées par le fer (2-5 % Fe_2O_3 en poids) et ont consisté d'une part à caractériser des tessons archéologiques et d'autre part à synthétiser et caractériser des verres renfermant du fer, de composition proche de celle des glaçures de Palissy, en envisageant différents scénarios d'évolution thermique du mélange glaçurant. Un intérêt particulier a été porté à l'étude de l'origine possible de phases cristallisées au sein de ces glaçures en vue de remonter à des indices relatifs aux procédés techniques mis en œuvre par le céramiste par comparaison aux tessons archéologiques. Les différentes phases cristallines susceptibles de se former au cours de l'élaboration de ce type de glaçures, que ce soit au chauffage du mélange glaçurant ou lors du refroidissement ont été déterminées (melanotekite, hématite, magnetoplombite). Des traitements thermiques de mélanges de matières premières ou de poudre de fritte de verre ont été déposés et chauffés sur des supports céramiques argileux pour se rapprocher des glaçures réelles. Ils ont montré que la teneur finale en Al_2O_3 des glaçures obtenues tendait toujours vers la même valeur, indépendamment de l'introduction d'aluminium dans le mélange déposé.
L'ensemble des résultats obtenus pour l'instant suggèrent que Palissy a préparé ses glaçures à T < 1000°C en déposant une fritte de verre coloré en surface de ses poteries préalablement cuites et non pas un mélange de matières premières. Les études en cours sur la réactivité entre la glaçure à l'état liquide et la pâte céramique, en se focalisant sur l'évolution de l'interface (interdiffusion, cristallisation) entre les phases à la fois sur tessons et répliques devraient apporter des éléments complémentaires sur le procédé mis en œuvre par Palissy.
De plus, les études fondamentales en cours sur la structure des verres du système SiO_2-PbO-Al_2O_3 (dérivé des glaçures de Palissy et de nombreuses glaçures plombifères du patrimoine) en relation avec leurs propriétés (viscosité, tendance à la cristallisation) apportera des éléments importants de connaissance sur ce système peu étudié et viendra compléter la littérature toujours foisonnante sur le système SiO_2-PbO dont la structure fait cependant toujours débat aujourd'hui.
Ces travaux ont pour l'instant conduit à une publication[172] et 4 communications, d'autres publications et communications sont prévues à court terme.

4.3. Décors noirs sur les céramiques de Suse

4.3.1. Contexte et objectif de l'étude

Fondée environ 4000 ans avant J.C. (période néolithique), Suse est une des plus anciennes cités du Moyen-Orient (en Iran actuel). Dans la nécropole de Suse ont été trouvées au début du 20ème

[171] M.S. Tite et al. *Archaeometry* 40 (1998) 241.
[172] G. Roisine, N. Capobianco, D. Caurant et al. *Appl. Phys. A* 123 (2017) 50.

siècle de nombreuses céramiques en excellent état, recouvertes d'un décor noir ou brun. Ces vases, coupes et autres vaisselles d'apparat sont parmi les plus anciens exemples de céramiques à décors cuits à base d'oxydes de fer (Fig. 79). D'un point de vue microstructural et chimique, ces décors s'apparentent à des vitrocéramiques silicatées très riches en fer au sein desquelles des cristaux d'hématite, de magnétite et de clinopyroxènes[173] sont systématiquement observés (Fig. 80).

Figure 79. Objets décorés et tessons provenant de la Nécropole de Suse (Musée du Louvre)

L'objectif de cette étude, qui a fait l'objet d'un travail de thèse (K. Zarkout) en collaboration avec le C2RMF (F. Mirambet, Y. Coquinot) démarré en septembre 2013 mais qui s'est arrêté prématurément en 2016 suite à la démission du doctorant en tout début de rédaction, était d'apporter des éléments de compréhension au niveau du procédé de cuisson ayant permis aux artisans de l'époque d'atteindre un tel résultat technique. Comme dans le cas de l'étude précédente sur les glaçures plombifères de Palissy, la méthodologie de recherche adoptée ici se divise en trois parties:
- une analyse détaillée des décors noirs riches en fer à partir de micro-prélèvements réalisés sur des tessons issus des fouilles de Suse du début du 20ème siècle,
- leur reproduction au laboratoire par traitement thermique (paramètres variables) à partir de la connaissance de leur composition globale déterminée par analyse EDX ou microsonde,
- la caractérisation microstructurale et structurale des décors reproduits, et la comparaison des résultats obtenus avec ceux des décors originaux de Suse.
D'après une étude réalisée il y a quelques années au C2RMF sur les pâtes céramiques[174] de ces objets (mais non pas sur les décors), ceux-ci auraient été élaborés entre 900 et 1000°C.

4.3.2. Les décors archéologiques de Suse

Des décors issus de différents tessons ont été étudiés par MEB-EDX, Raman et DRX. Deux exemples de compositions significativement différentes (en ce qui concerne en particulier leur teneur en fer) montrent que les décors contiennent majoritairement SiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Al_2O_3 et CaO (Tableau 4).
Au niveau microstructural, ces couches - d'épaisseur d'une centaine de microns ou moins - apparaissent très fortement cristallisées (Fig. 80). La taille, la morphologie et la localisation des cristaux laissent cependant penser que le décor déposé en surface des objets a totalement fondu au cours du chauffage ($T > T_{liquidus}$) puis a cristallisé au cours du refroidissement dans le four (pas de microstructure d'infondus), conduisant ainsi à un matériau s'apparentant à une vitrocéramique (taux de phase vitreuse 60-85%) renfermant différents types de phases cristallines riches en fer dont les proportions peuvent varier d'un prélèvement à l'autre.

[173] Il est intéressant de noter que des travaux réalisés sur des vitrocéramiques actuelles riches en fer pour immobiliser des déchets de la métallurgie du zinc présentent des compositions et des microstructures très proches de celles des décors de Suse produits il y a plus de 6000 ans... (A. Karamanov, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2012).
[174] S. Lahlil et al. *Archaeometry* 51 (2009) 774.

Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Fe2O3	TiO2
2,15	1,41	5,41	59,08	8,74	5,14	17,81	0,27
0,78	4,65	4,65	52,99	6,12	3,07	31,07	0,36

Tableau 4. Exemples de compositions moyennes limites (% en masse) déterminées par microsonde électronique de décors riches en fer présents à la surface des céramiques de Suse.

La présence de phases cristallines (magnétite) refermant du fer sous forme réduite (Fe^{2+}) uniquement près de l'interface pâte-glaçure, alors qu'un liseré d'hématite renfermant du fer seulement sous forme oxydée (Fe^{3+}) observé en surface (cristaux visibles dans la partie haute des clichés MEB, Fig. 80), indique une variation des conditions oxydo-réductrices de l'atmosphère au cours des traitements (atmosphère réductrice au chauffage puis oxydante en phase de refroidissement)[175]. Une évolution du degré d'oxydation du fer (gradient rédox) au sein des cristaux de clinopyroxène de forme allongée (Fig. 80) a également été mise en évidence avec l'existence au voisinage de la surface de la glaçure de clinopyroxène riche en Fe^{3+} (Fig. 81a, spectre Raman en rouge) peu documenté dans la littérature. Cette phase cristalline riche en Fe^{3+} a été reproduite pure par synthèse au laboratoire et a fait l'objet d'une étude structurale approfondie par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Elle se caractérise par une substitution chimique de Si^{4+} par Fe^{3+} dans les chaines silicatées.

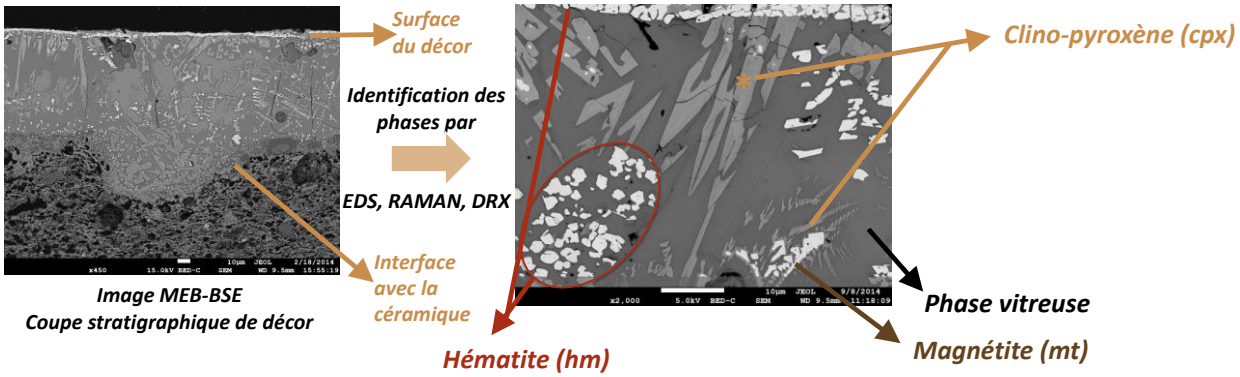


Figure 80. Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) d'un décor de poterie provenant de la nécropole de Suse.

4.3.3. Synthèse et caractérisation de décors reproduits au laboratoire

Pour mieux cerner les conditions d'élaboration mises en œuvre par les artisans de Suse, des échantillons ont été préparés au laboratoire (en l'absence de support céramique dans un premier temps (creuset de platine)) à partir de la composition moyenne des décors archéologiques en chauffant et refroidissant sous air dans des conditions variables des mélanges de matières premières ou du verre pré-élaboré. La séquence de disparition, de fusion et d'apparition des différentes phases cristallisées en fonction des conditions de chauffage et de refroidissement a été déterminée. Ainsi en partant d'un mélange de carbonates alcalins et alcalino-terreux, de silice, d'oxyde de fer (hématite) et d'alumine, la séquence suivante a été établie en fonction de la température (950 - 1400°C, Fig. 82):

1/ Réaction des phases carbonatées avec la silice et formation d'une phase silicatée liquide

2/ Cristallisation de phases silicatées riches en Ca et dissolution lente de Al_2O_3 et Fe_2O_3

3/ Enrichissement en fer des phases cristallines silicatées suite à la forte dissolution de l'hématite dans la phase liquide

[175] Cette évolution au cours du temps des conditions oxydoréductrices de l'atmosphère régnant dans le four (four forcément à bois à cette époque) peut s'expliquer par le fait qu'au début de la cuisson, le bois de chauffage introduit se consume en consommant beaucoup d'oxygène créant une atmosphère réductrice avec laquelle la glaçure à l'état fondu s'équilibre. L'arrêt d'apport de bois au cours du refroidissement rend ensuite au cours du refroidissement l'atmosphère de plus en plus oxydante ce qui affecte surtout la cristallisation des phases au niveau de l'interface atmosphère-glaçure alors que les régions les plus profondes de la glaçure (celles proches de la pâte par exemple) seraient peu affectées par cette évolution de l'atmosphère dans le four, en raison de la viscosité croissante du liquide fondu puis surfondu constituant la glaçure quand la température diminue.

4/ Fin de dissolution puis recristallisation de l'hématite
5/ Réduction de l'hématite en magnétite (à haute T > 1300°C)
Suivant les conditions de traitement thermique, des échantillons présentant des microstructures et des phases cristallines très proches (clinopyroxène avec zonations) de celles des échantillons archéologiques ont été obtenus. Cependant la température nécessaire d'apparition des phases contenant Fe^{2+} lors de nos essais en four électrique sous air est trop élevée (T > 1300°C, Fig. 82) par rapport aux températures accessibles artisanalement en four à bois à l'époque néolithique, ce qui tend à confirmer l'existence de conditions réductrices au cours du chauffage lors de l'élaboration des décors archéologiques, ces conditions devenant oxydantes au cours du refroidissement du fait de l'arrêt d'introduction de bois de chauffage dans le foyer du four. L'étape suivante de l'étude serait alors la synthèse de décors en contrôlant le redox de l'atmosphère en four électrique et en utilisant un support céramique (au lieu de creusets en platine) afin d'étudier l'interaction glaçure-pâte.

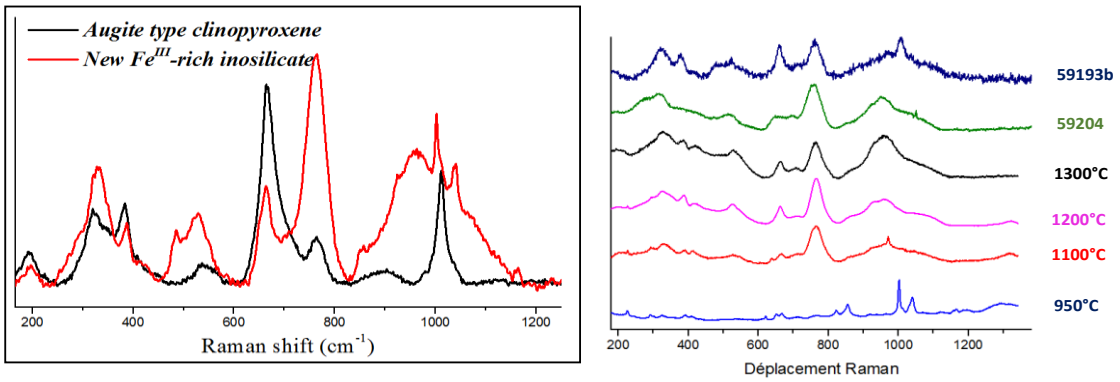


Figure 81. **a.** (gauche) Spectres Raman des deux types de clinopyroxènes trouvés dans les décors de Suse. **b.** (droite) Spectres Raman de décors élaborés en four électrique sous air au laboratoire à différentes températures (comparaison avec deux décors archéologiques en haut de la figure).

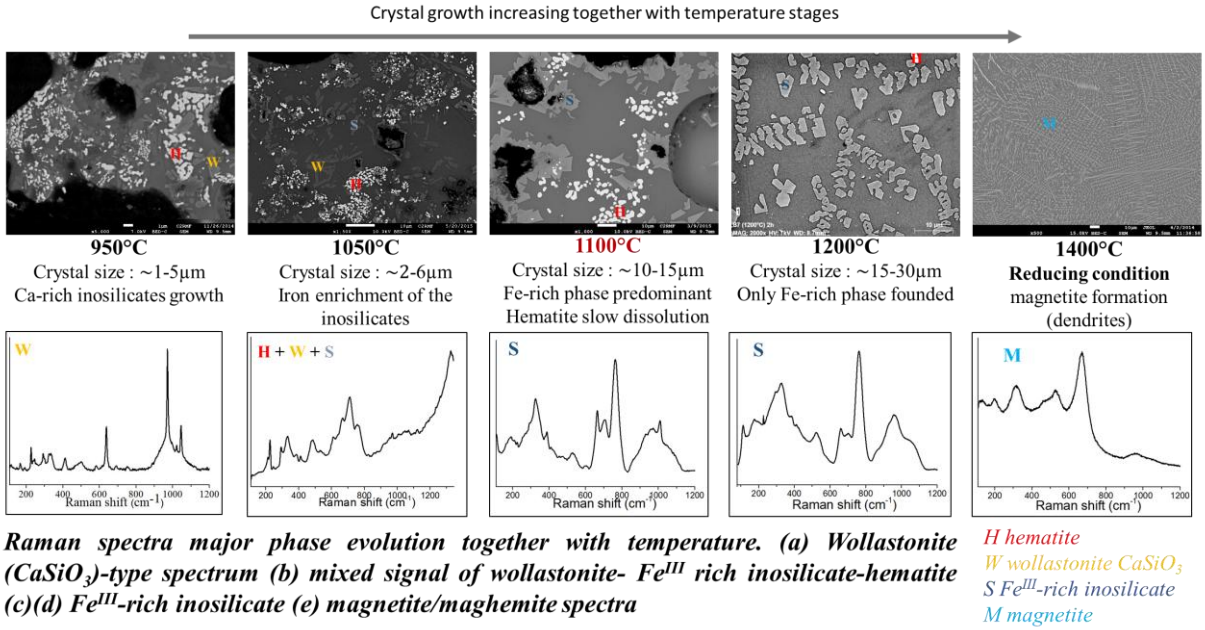


Figure 82. (**haut**) Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) de décors synthétisés au laboratoire à différentes températures (palier de 4h, puis refroidissement à 1°C/min) à partir du mélange suivant (% en masse): 45,2SiO_2 - 12,1$CaCO_3$ - 3,3Na_2CO_3 - 3,6$MgCO_3$ - 9,6K_2CO_3 - 4,9Al_2O_3 -21,3Fe_2O_3. (**bas**) Spectres Raman des échantillons obtenus aux différentes températures.

Bilan des travaux réalisés sur les décors noirs de Suse

L'ensemble des travaux menés sur les décors noirs riches en fer des céramiques de Suse dans le cadre de l'équipe PCMTH durant la période 2013-2016 concernaient des systèmes vitreux partiellement cristallisés du patrimoine parmi les plus les plus anciens du monde (- 4000 ans avant J.C.). Ils visaient principalement à apporter des éléments de compréhension sur le procédé de cuisson ayant permis aux artisans de l'époque de produire ces objets de haute qualité artistique.

La méthodologie de recherche adoptée a compris tout d'abord une analyse fine des décors noirs archéologiques à partir de micro-prélèvements. Celle-ci a mis en évidence une très forte cristallisation dans la totalité de l'épaisseur du décor (hématite, magnétite, pyroxène) avec une microstructure indiquant le passage, au cours du procédé de fabrication, par un état totalement liquide du dépôt de surface avant sa cristallisation au cours du refroidissement. De plus, l'évolution du degré d'oxydation du fer au sein des phases cristallines suivant l'épaisseur du décor suggère fortement une évolution des conditions rédox de l'atmosphère du four au cours du temps (réductrice au chauffage et oxydante au cours du refroidissement).

A partir de la composition des décors, des répliques (hors support céramique) ont été synthétisées suivant des conditions variables de traitement thermique (température maximale, vitesse de refroidissement) sous air. La séquence de formation et de dissolution des différentes phases cristallines a été déterminée en fonction de la température (950 - 1400°C) au sein du liquide silicaté avec notamment la formation d'une phase silicatée riche en calcium (clinopyroxène) qui s'enrichit par la suite en fer (zonation, comme dans les décors archéologiques) suite à la dissolution croissante de l'oxyde de fer dans le liquide silicaté avec la température. C'est seulement à haute T (1300-1400°C) que de la magnétite est mise en évidence.

L'ensemble des résultats obtenus suggère que d'une part les décors auraient été chauffés vers 1100°C d'après les phases en présence (clinopyroxène enrichi en fer). En revanche, l'absence de magnétite à l'intérieur du décor et d'hématite en surface pour les échantillons répliques, dans cette gamme de température, peut s'expliquer par l'existence d'une atmosphère réductrice puis oxydante dans le procédé mis en œuvre par les artisans de Suse.

La compréhension des techniques mises en œuvre par les artisans de l'époque apparaît comme particulièrement importante et attrayante par rapport à la connaissance des débuts de l'élaboration des systèmes vitreux par l'homme. En outre, la compréhension des mécanismes et des scénarios de cristallisation de phases riches en fer dans les liquides silicatés pourra apporter des éléments de compréhension très utiles au niveau de la cristallisation de certains verres actuels tels que ceux développés pour immobiliser des déchets industriels riches en fer. Cette thématique n'a pas fait l'objet de publications pour l'instant mais seulement de 3 communications.

4.4. Les problèmes d'altération atmosphérique et de protection des objets en verre du patrimoine

4.4.1. Contexte de l'étude

Le verre est représenté dans les musées sous des formes variées, telles que les objets décoratifs (coupes, vases…) ou utilitaires (vaisselle, fioles, instruments d'optique…), les bijoux, les incrustations, les mosaïques, les émaux sur métaux, les miroirs, les vitraux, les glaçures sur céramiques… Mais une partie importante de ces productions présente aujourd'hui une altération de leur aspect, intervenue au cours du temps et qui s'est poursuivie dans les musées (en exposition ou en réserve)[176]. Cette altération peut se manifester sous différentes formes : perte de brillance, précipitation de sels blanchâtres, réseau de fractures, irisation, modification de la couleur, formation d'une croûte blanchâtre superficielle, délamination des couches superficielles, désagrégation complète des objets dans les cas extrêmes (Fig. 83). Les compositions les plus altérables sont bien identifiées[177] et les manifestations de l'altération sont bien décrites à l'échelle macroscopique et microscopique, en revanche les phénomènes physico-chimiques intervenant à l'échelle atomique entre la surface des objets en verre et l'humidité (eau sous forme vapeur et non sous forme liquide) ont été très peu étudiés[178].

Figure 83. (gauche) Evolution de l'aspect d'un objet en verre de musée entre 1963 et 1979 due à l'altération de sa surface à l'atmosphère ambiante (S.P. Koob, *Conservation and Care of Glass Objects*, Archetype (2006)). (droite) Phénomène de fracturation de surface (crizzling) par altération atmosphérique (aiguière en verre altérée du XVIII^{ème} siècle (origine Bourgogne) collection du musée des Arts Décoratifs, Paris).

Cette altération résulte de réactions chimiques entre les éléments du verre et l'eau présente dans l'atmosphère sous forme vapeur (humidité)[179] qu'il s'avère donc important de comprendre et de ralentir, voire de stopper, à l'aide d'un traitement de surface adapté, transparent et peu onéreux au regard du coût élevé des vitrines de musée à température et humidité contrôlées[180]. C'est

[176] S. Koob, *Conservation and care of glass objects*, Archetype (New-York) 2006.

[177] Les objets les plus chimiquement instables ont été fabriqués essentiellement à partir du Moyen-Âge, avec une forte représentation aux 16ème, 17ème et 18ème siècles. Toutefois, certains objets en verre des XIX^{ème} et XX^{ème} peuvent également présenter d'importants problèmes d'altération atmosphérique. Les verriers ont en effet appliqué à partir du Moyen-Age de nouvelles recettes de mélange vitrifiable par rapport à celles des périodes plus anciennes, conduisant à une instabilité chimique du verre vis-à-vis de l'humidité ambiante (introduction par exemple de sources de silice pure, de sources potassiques, de mélanges de sources alcalines, de méthodes de purification des sources alcalines...).

[178] T. Abrajano et al. *J. Non-Cryst. Solids* 108 (1989) 269.

[179] On ne s'est pas intéressé dans ces travaux à l'interaction du verre avec de l'eau sous forme liquide (cas des vitraux exposés aux intempéries par exemple dans le domaine du patrimoine) qui a par ailleurs fait l'objet de très nombreux travaux dans différents domaines (verres industriels, verre de cristal, verres de confinement pour déchets industriels et nucléaires…).

[180] Jusqu'à présent, le meilleur moyen de protection mis en oeuvre dans les musées pour ralentir l'altération des objets en verre réside dans le contrôle de l'atmosphère (température, hygrométrie, gaz environnants) au sein de

dans ce cadre que des études ont été menées (thèse F. Alloteau, soutenue en octobre 2017) à l'IRCP en collaboration avec le C2RMF (A. Bouquillon, I. Biron, P. Lehuédé) dont j'étais un des encadrants (l'encadrante principale étant O. Majérus de l'IRCP). Ces études visaient à comprendre les processus (mécanismes mis en jeu et modifications structurales à l'échelle nanométrique et atomique) et les paramètres pertinents intervenant lors de l'altération des verres sous atmosphère humide (mais sans condensation d'eau) et à étudier l'effet de dépôts de sels de zinc en surface du verre[181] sur leur tendance à l'altération au cours du temps au moyen de tests de vieillissement accéléré. Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe PCS de l'IRCP (étude par SIMS des profils de concentration sous la surface des verres altérés, A. Seyeux) et le CEA de Saclay (RMN multinucléaire, T. Charpentier).

4.4.2. Etude de l'altération en atmosphère humide de verres non-traités

Afin de réaliser cette étude, 3 compositions simples de verres du système SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO particulièrement représentatives d'objets en verre altérés du patrimoine (verres de silicates potassiques, sodiques et mixtes[182]) ont été sélectionnées et préparées, et une étude de l'altération atmosphérique de ces verres a été réalisée au moyen de tests d'altération accélérée en enceinte climatique (T (40-80°C), durée et % humidité variables), afin de mieux comprendre les mécanismes de l'interaction humidité-verre. L'épaisseur, la composition (dont la teneur en eau) et la structure à l'échelle atomique de la pellicule altérée en surface des échantillons ont été déterminées en croisant plusieurs techniques (Tof-SIMS, MEB-FEG-EDX, IR, ATD-ATG, Raman et RMN multi-nucléaire de poudres calibrées altérées). Cette étude a abouti à deux résultats importants :

- A haute température (80°C), l'hydratation du verre est très rapide (forte délamination et formation rapide de sels carbonatés à la sortie de l'enceinte, Fig. 84) et est produite par l'hydrolyse du réseau silicaté, sans échange ionique (les alcalins sont retenus dans la couche altérée). La pellicule altérée, homogène à l'échelle submicronique (MEB-FEG et MET), a la même composition que le verre sain mais est fortement hydratée (Fig. 84c) et dépolymérisée (rupture de nombreuses liaisons Si-O-Si, Fig. 84d). Pour expliquer ces phénomènes, très différents de ceux consécutifs à une altération en milieu immergé à fort rapport surface/volume, nous supposons des différences de propriétés et de réactivité entre l'eau, issue de la phase vapeur, très fortement liée au verre, et l'eau en phase liquide. L'eau liée ne peut pas rapidement solvater les ions alcalins et être vecteur de l'échange ionique. C'est seulement après sortie de l'enceinte que les ions Na^+ diffusent progressivement vers la surface et réagissent avec le CO_2 atmosphérique pour former des carbonates (Fig. 84a). Les résultats de cette étude à 80°C et des propositions de mécanismes ont fait l'objet d'une publication[183] (Fig. 85).
- A plus basse température (40°C, les comportements à 50°C et 60°C étant intermédiaires), la migration des ions Ca^{2+} (et dans une moindre mesure celle des ions Na^+ et K^+) a été observée et a conduit à la précipitation de carbonates en surface avant sortie de l'enceinte. L'hydratation est beaucoup moins rapide qu'à 80°C. Des mécanismes différents à 40°C et à 80°C ont donc été clairement mis en évidence et peuvent s'expliquer par le rapport des vitesses de solvatation des

---

vitrines d'exposition ou de conditionnement en réserve (armoires et boîtes). Ce contrôle représente un coût économique non négligeable pour les musées et n'est donc pas toujours assuré.

[181] Le choix de ce type de dépôt à base de zinc est inspiré d'un traitement réalisé en ligne (pulvérisation à la surface sur verre tiède ~ 60°C) dans l'industrie pour la protection des vitrages lors du stockage et du transport longue distance après fabrication (R. Rullier, *Procédé de traitement des surfaces de verre*, Patent FR 2269500A1, 1975).

[182] La composition mixte suivante, représentative de certains objets du Moyen-Age et de la Renaissance, est celle qui a été la plus utilisée pour nos études : $71{,}4SiO_2 - 0{,}8Al_2O_3 - 0{,}8MgO - 5{,}0CaO - 11{,}0Na_2O - 11{,}0K_2O$ (% massiques).

[183] F. Alloteau, P. Lehuédé, O. Majérus, I. Biron, A. Dervanian, T. Charpentier, D. Caurant, *Corrosion Science*, 122 (2017) 12.

ions et d'hydrolyse du réseau qui évolue avec la température (l'hydrolyse étant fortement activée thermiquement).

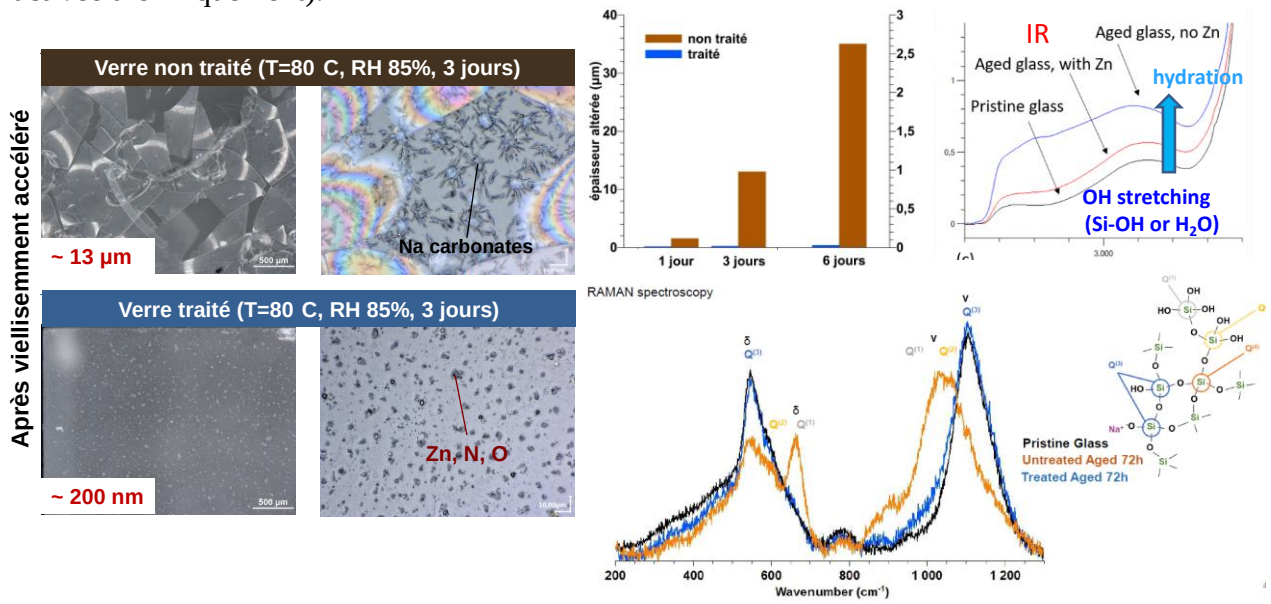


Figure 84. a. (gauche) Evolution de l'aspect (microscopie optique) de la surface d'une plaquette de verre réplique (composition mixte Na,K) non traitée et traitée aux sels de zinc à la sortie de l'enceinte climatique après 3 jours de vieillissement à 80°C (RH 85%). Une très forte délamination de la surface (avec formation en surface de sels carbonatés (Na) après sortie de l'enceinte) est observée sans traitement. Après traitement avec le sel de zinc ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) par spray, on observe seulement le dépôt à base de zinc après altération et sortie de l'enceinte (pas de délamination, ni de carbonates alcalins). **b.** (centre haut) Comparaison de l'évolution de l'épaisseur de verre altéré en fonction du temps à 80°C avec ou sans traitement. **c.** (droite haut) Evolution d'une partie du spectre IR (contribution des groupements silanols et de l'eau) de la surface des échantillons (verre de départ et verre vieilli en enceinte (avec et sans traitement au zinc préalable), montrant l'hydratation du verre vieilli non traité). **d.** (droite bas) Evolution du spectre Raman de la surface des échantillons (verre de départ non vieilli et verre vieilli en enceinte sans et avec traitement au zinc préalable) montrant la dépolymérisation du verre vieilli non traité.

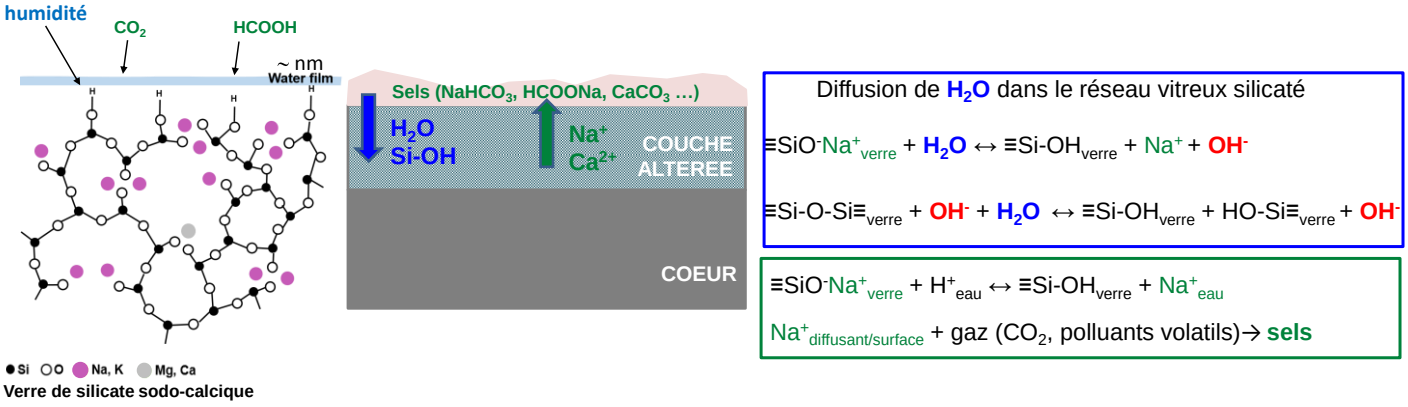


Figure 85. a. (gauche) Schéma structural de la surface d'un verre de silicate alcalin et alcalino-terreux avec formation d'un film d'eau nanométrique dû à l'humidité. **b.** (centre) Evolution schématique de la pénétration de l'eau sous la surface du verre et diffusion cationique vers la surface avec formation de sels à 40°C dans l'enceinte climatique. **c.** (droite) Mécanismes élémentaires de pénétration de l'eau (humidité) dans la structure du verre de surface et formation de sels alcalins par réaction avec CO_2 ou des gaz polluants présents (acide formique…).

4.4.3. Etude de l'altération en atmosphère humide de verres traités

En se basant sur le rôle bénéfique, mais non clairement expliqué, connu dans l'industrie du verre plat notamment, de la présence de sels de zinc en surface sur la tenue à l'altération par l'humidité des objets en verre, des tests d'altération en enceinte climatique ont été réalisés à plusieurs températures entre 40°C et 80°C sur les verres répliques précédents (à partir d'un état

non altéré) après dépôt d'un spray d'une solution de chlorure de zinc en surface[184]. Il apparaît que ce dépôt permet de retarder fortement l'altération du verre (Fig. 84a,b) : réduction de l'épaisseur altérée et préservation de l'homogénéité de la surface (à l'échelle du MEB). La présence du traitement réduit considérablement l'hydratation du verre sous atmosphère humide (Fig. 84c), et à la différence du verre non-traité, la structure du réseau vitreux du verre traité ayant séjourné en enceinte est voisine de celle du verre initial (Fig. 84d). Cependant, aucun effet positif de ce traitement au zinc (spray déposé à T ambiante) n'a été observé sur la tenue à l'humidité des verres à température ambiante, ce qui fait qu'il apparaît inefficace dans les conditions actuelles pour la préservation des objets en verre en musée (sauf à réaliser un traitement des objets à chaud, $T \geq 40°C$).

Afin d'expliquer l'effet positif du traitement au zinc observé lors des tests d'altération entre 40 et 80°C, plusieurs hypothèses ont été proposées parmi lesquelles : un effet tampon des sels de zinc dont la précipitation neutraliserait et stabiliserait le pH en surface, et un effet de passivation par adsorption des ions zinc en surface et subsurface. L'incorporation des ions Zn^{2+} dans le réseau vitreux en subsurface après le test d'altération a été mis en évidence par Tof-SIMS (dosage des ions Zn^{2+} en fonction de la profondeur, Fig. 86a) et par XANES en incidence rasante au seuil K du Zn (suivi de sa spéciation, qui évolue en subsurface vers celle d'ions Zn^{2+} incorporés dans le réseau vitreux, c'est à dire d'ions Zn^{2+} en coordinence 4 associés à des atomes d'oxygène non-pontants du réseau silicaté, Fig. 86b). Comme pour un verre massif contenant du zinc dans sa composition et pour lequel la durabilité chimique est améliorée[185], la présence de zinc en subsurface des échantillons (induite par sa diffusion à 80°C lors du test d'altération, Fig. 86a) pourrait former une barrière de passivation[186] contre l'altération par l'humidité ce qui ne se produirait pas lors des tests d'altération à température ambiante. Un tel dépôt apparaît donc efficace uniquement s'il est réalisé à température suffisamment élevée, ce qui est problématique pour les objets du patrimoine.

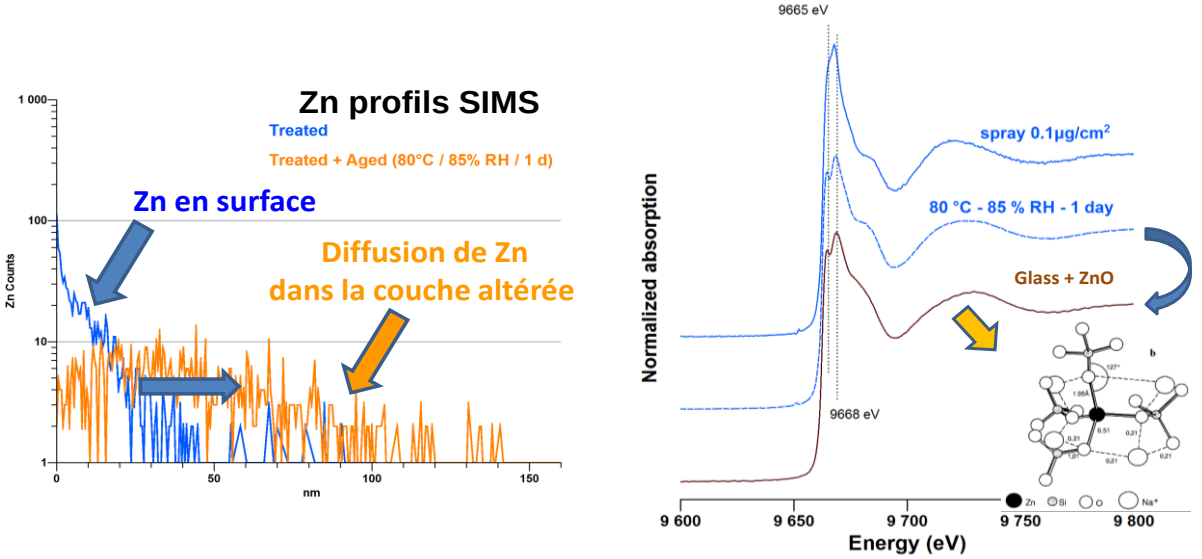


Figure 86. a. (gauche) Comparaison des profils SIMS du zinc en surface des verres traités (avant et après altération à 80°C) mettant en évidence la diffusion des ions Zn^{2+} en profondeur au cours du test d'altération. **b.** (droite) Comparaison des spectres XANES (en incidence rasante) au seuil K de Zn en surface du verre réplique traité par spray (avant et après altération à 80°C) et du spectre XANES d'un verre de composition identique mais

[184] Ce traitement a consisté à répartir par spray une petite quantité de sels de zinc sous forme de nitrates (environ 100 ions Zn^{2+}/nm^2) en solution alcoolique à la surface du verre.

[185] A. Paul, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 2246.

[186] Il y aurait deux effets de l'insertion de zinc dans le réseau silicaté en subsurface: un effet de passivation (effet cinétique : ralentissement de la pénétration de l'eau vers l'intérieur du verre), et un effet d'insolubilisation (effet thermodynamique : la présence de zinc rendrait le verre en subsurface moins soluble (liaisons Si-O(H)-Zn très stables)).

auquel a été rajouté du zinc dans la composition (2% massiques de ZnO en substitution de SiO_2). Cette comparaison montre la forte similitude des spectres du verre traité et altéré à 80°C et du verre renfermant du zinc dans sa composition initiale. En bas à droite est présenté le schéma d'incorporation des ions Zn^{2+} dans la structure d'un verre de silicate de sodium (Legrand et al. *J. Mater. Res.* 15 (2000) 2015).

Bilan des travaux réalisés sur l'altération atmosphérique et la protection des objets en verre du patrimoine

Ces études réalisées durant la période 2014-2017 concernaient la compréhension des phénomènes d'altération des verres par l'humidité atmosphérique et la protection des objets en verre du patrimoine culturel conservés dans les musées en tentant de réduire fortement leur cinétique d'altération par traitement de surface. Elles ont fait l'objet d'une thèse soutenue en 2017 dans le cadre de l'équipe commune PCMTH entre l'IRCP et le C2RMF.

Les résultats obtenus au moyen de tests d'altération sous humidité et température contrôlées (40-80°C) réalisés sur des verres répliques (verres de silicate sodo-potassique avec différents rapports Na/K représentatifs de différentes époques) en enceinte climatique ont apporté des éléments importants de compréhension au niveau des processus d'altération atmosphérique de ces verres. Un mécanisme de réaction avec l'eau sous forme vapeur a été proposé en particulier pour les plus hautes températures (80°C)[187].

Dans le but de réduire la cinétique d'altération, des dépôts de sels de zinc à la surface des verres ont été réalisés par spray et ont montré que ceux-ci amélioraient fortement la résistance des verres à l'altération atmosphérique entre 40 et 80°C. Grâce à une analyse fine de l'évolution de la surface et de la subsurface des verres traités, plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'effet du zinc (diffusion lors du test d'altération dans la structure du verre en subsurface notamment). Cependant, un tel effet bénéfique n'a pas été mis en évidence à température ambiante, ce qui est problématique pour l'application visée (protection des objets en verre de musées).

Afin d'affiner notre compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'altération atmosphérique des verres, nous envisageons de poursuivre ce type d'études en raison notamment de son importance dans d'autres domaines d'application que le patrimoine. Par exemple, dans le domaine des verres nucléaires et de leur comportement à long terme, un intérêt tout particulier est apparu relativement récemment pour cette problématique d'altération à partir d'eau sous forme vapeur malgré l'existence de travaux assez anciens dans ce domaine[188]. En effet, l'altération par l'eau sous forme vapeur interviendrait bien avant celle par l'eau sous forme liquide au cours du stockage géologique des colis de déchets vitrifiés (la durée de l'altération par l'eau sous forme vapeur pourrait ainsi durer plusieurs dizaines de milliers d'années avant que de l'eau liquide ne vienne en contact des colis de verre, il n'y aurait cependant pas relâchement de radionucléides durant cette période)[189]. Une collaboration a démarré sur cette thématique avec le CEA de Marcoule (F. Angéli). Par ailleurs, le net succès rencontré par le symposium international que nous avons récemment organisé à Paris en 2017 sur cette thématique (International Symposium on Glass Degradation in Atmospheric Conditions) a clairement mis en lumière l'intérêt des communautés scientifique, industrielle et culturelle mondiales pour cet important problème. Un ouvrage regroupant l'ensemble des interventions présentées dans ces différents domaines lors de ce symposium est en cours de finalisation. Ces travaux ont pour l'instant conduit à une publication et 10 communications, d'autres publications sont en cours d'écriture.

[187] F. Alloteau, P. Lehuédé, O. Majérus, I. Biron, A. Dervanian, T. Charpentier, D. Caurant, *Corrosion Science*, 122 (2017) 12.

[188] T. Abrajano et al. *J. Non-Cryst. Solids* 108 (1989) 269.

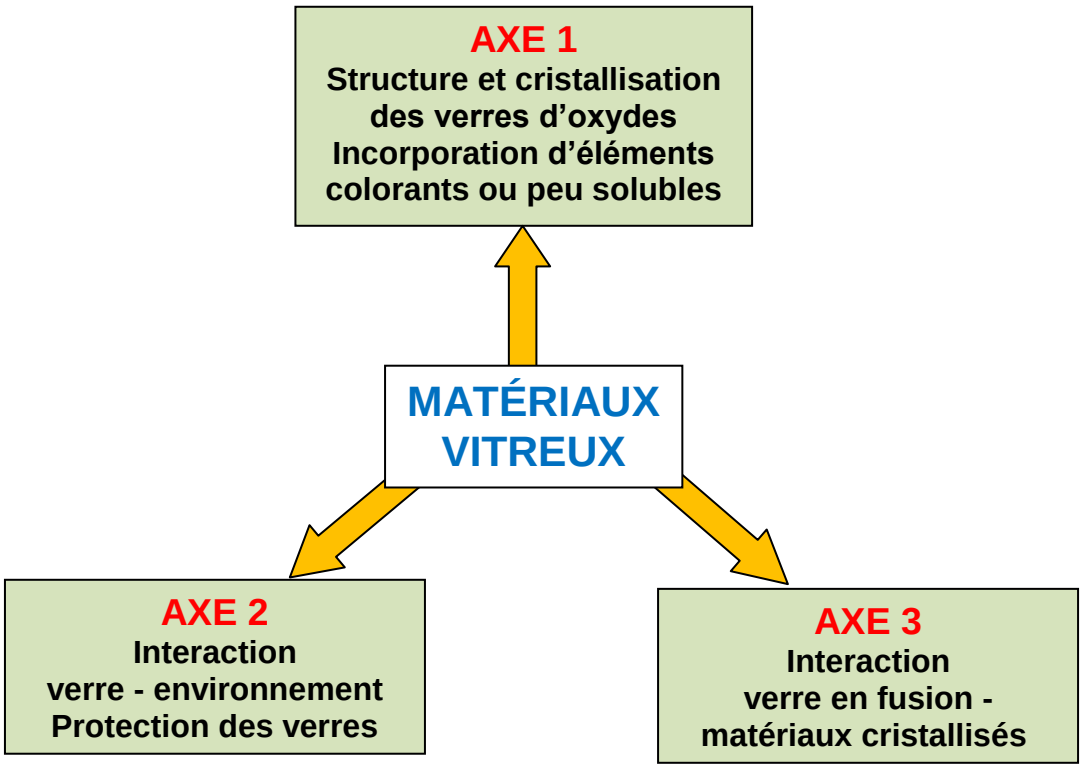
[189] ANDRA, *Dossier d'options de sûreté - Partie après fermeture*. (2016) (https://www.andra.fr/download/site-principal/document/dossier-options-surete-apres-fermeture.pdf)

PARTIE 3

PERSPECTIVES ET PROJETS DE RECHERCHE

1. Les différents axes de recherches envisagés

Pour les prochaines années j'envisage de mener mes recherches à l'IRCP suivant principalement 3 axes concernant tous les matériaux vitreux sous divers aspects (voir figure ci-dessous) avec un poids important accordé aux verres et glaçures du patrimoine culturel en accord avec la thématique de l'équipe « Physicochimie des Matériaux Témoins de l'Histoire » de l'IRCP à laquelle j'appartiens depuis 2014, sans exclure toutefois d'autres opportunités de collaborations (industrielles en particulier) faisant appel à mes compétences. Les verres constituent le type de matériaux que j'ai le plus étudié depuis 1985 (première expérience en recherche) et pour lesquels j'ai le plus de compétences en particulier au niveau des relations structure-propriétés (cristallisation), acquises en grande partie au CNRS depuis 1998 et ma forte implication dans les verres et vitrocéramiques pour le nucléaire.



Je présente ci-dessous le détail des 3 axes de recherche que j'envisage d'explorer à court, moyen et plus long terme, en collaboration avec ma collègue O. Majérus de l'IRCP avec qui je travaille sur la thématique verre. Ils concernent aussi bien les matériaux vitreux (glaçures, verres massifs) à température ambiante ou proche, que les liquides fondus ou surfondus à haute température, avec dans tous les cas des problèmes possibles d'interaction avec leur environnement immédiat (atmosphère, matière minérale cristallisée, matière organique). Certaines études constituent la poursuite de travaux déjà en cours, alors que d'autres ont tout juste commencé ou sont pour l'instant seulement des projets. Ces travaux feront l'objet d'encadrement soit de thèses, soit de post-doctorats ou de stages de Master en collaboration avec le C2RMF ou avec des acteurs industriels impliqués dans les matériaux vitreux.

2. Structure et cristallisation des verres d'oxydes renfermant des éléments colorants ou peu solubles

Il s'agit de l'axe de recherche le plus important en terme de thématiques abordées et de sujets d'étude envisagés, regroupant à la fois des études structurales et de cristallisation relatives aux matériaux vitreux du patrimoine (glaçures essentiellement) et aux verres et vitrocéramiques d'intérêt industriel.
En suivant une approche voisine de celle que nous avons mise en œuvre lors de nos travaux sur les verres présentés dans la Partie 2 de ce mémoire, cet axe de recherche comprendra des études structurales concernant le réseau vitreux et la façon dont peuvent s'y incorporer les éléments colorants (métaux de transition dans le cas des glaçures du patrimoine) ou les cations à force de champ élevée[190] (tels que l'étain, les terres rares, le molybdène, le zirconium, le phosphore… dans le cas des glaçures opacifiées, des verres nucléaires, des verres pour application optique ou des vitrocéramiques). Ceci en adoptant une approche multi-spectroscopique permettant d'étudier la structure du verre dans sa globalité (Raman, diffusion des rayons X et des neutrons) ou de sonder spécifiquement des éléments particuliers jouant des rôles divers dans la structure (RMN multi-nucléaire, spectroscopies optiques, RPE, EXAFS).
On cherchera en particulier à comprendre l'effet de changements de composition de la matrice (éléments formateurs et modificateurs) sur l'environnement local et la distribution des éléments colorants ou peu solubles, afin de mettre en lumière les oxydes « clés » de la composition permettant d'agir sur la couleur du verre ou sur la tendance à la séparation ou à la cristallisation de phases incorporant les cations à force de champ élevée.
Cet axe de recherche comprendra aussi des études sur la cristallisation des verres visant à déterminer la nature et la distribution des phases formées en fonction des conditions de traitement thermique (température, durée, cinétique de refroidissement du liquide, conditions rédox suivant les cas), ceci afin d'apporter des éléments de compréhension pouvant permettre aussi bien de remonter aux procédés d'élaboration de glaçures du patrimoine que d'optimiser des compositions verrières actuelles en contrôlant mieux la solubilisation d'espèces à force de champ élevée pour optimiser leur capacité d'incorporation (verres de confinement) ou au contraire favoriser leur séparation et leur cristallisation (agents de nucléation dans les vitrocéramiques).
Les différents sujets d'étude que j'envisage d'aborder suivant ce premier axe de recherche sont les suivants.

2.1. Glaçures et décors du patrimoine

Concernant les céramiques glaçurées ou décorées[191] du patrimoine, il s'agira à court terme de poursuivre les travaux qui sont en cours sur les glaçures de Bernard Palissy et les décors noirs de Suse, puis d'étendre les recherches à d'autres productions phares de la Renaissance (sculptures de Della Robbia, carreaux et vases de Masséot Abaquesne, céramiques de Saint Porchaire) ou encore à des céramiques à décor polychromé de 4000 à 3000 ans avant J.C. du Balochistan et d'Asie Centrale (collaboration A. Didier, Arscan Nanterre). L'ensemble de ces travaux, concernant des matériaux d'intérêt patrimonial, sera réalisé en étroite collaboration avec le C2RMF (A. Bouquillon, P. Lehuédé).

[190] Suivant leur concentration et la composition du verre, ces cations peuvent induire des phénomènes de démixtion ou de cristallisation au cours de l'élaboration qui peuvent être recherchés (agents opacifiants dans les glaçures, agents nucléants dans les vitrocéramiques) ou au contraire sont considérés comme nuisibles (séparation de phases peu durables dans les verres nucléaires).
[191] Pour les dépôts d'aspect mat très fortement cristallisés on utilise ici le terme de « décors » plutôt que de « glaçures » qu'on reserve pour les dépôts d'aspect brillant avec une forte proportion de phase vitreuse.

2.1.1. Glaçures de la Renaissance

La Renaissance correspond à une période de regain d'inventivité et d'explosion des savoir-faire et notamment au niveau des céramiques pour lesquelles d'intenses recherches au niveau des couleurs, des effets optiques et des techniques de fabrication ont été mises en œuvre. En particulier en France et en Italie, les céramiques glaçurées de qualité exceptionnelle qui nous sont parvenues à travers près de cinq siècles témoignent d'un savoir-faire technique et d'une profonde maîtrise de leur art par les céramistes de l'époque tels que Bernard Palissy et Masséot Abaquesne en France et la famille Della Robbia en Italie et en France. Dans le cadre de nos travaux, il est envisagé à court terme de poursuivre nos études sur les glaçures transparentes de Palissy, puis à moyen et plus long terme de développer l'étude des productions d'Abaquesne et des Della Robbia, en comparaison de celle de Palissy, en se concentrant sur les techniques d'opacification à l'oxyde d'étain. A ces différentes productions de qualité exceptionnelle, on se doit de rajouter celle des céramiques françaises dites de Saint-Porchaire, d'origine mal définie, que nous envisageons aussi d'étudier à partir de 2019.

Les glaçures transparentes de Bernard Palissy

Il s'agira tout d'abord de poursuivre les études en cours relatives aux glaçures plombifères transparentes de Palissy que nous avons présentées dans la Partie 2 de ce mémoire (§4.2). Rappelons que ces études, auxquelles nous participons depuis 2014 dans l'équipe PCMTH se poursuivent actuellement dans le cadre d'une thèse (soutenance prévue fin 2018) et ont été centrées pour l'instant sur les glaçures de teinte miel colorées par le fer (voir Fig. 72, Partie 2). Elles ont consisté d'une part à caractériser des tessons glaçurés découverts dans l'atelier de Palissy lors des fouilles du Grand Louvre et d'autre part à synthétiser et caractériser des verres colorés au fer, de composition dérivant de celle des glaçures des matériaux archéologiques, en envisageant différents scénarios d'évolution thermique du mélange glaçurant[192]. Un intérêt particulier a été porté à l'étude de l'origine possible de phases cristallisées au sein de ces glaçures (infondus, phases néoformées au cours du chauffage, cristallisation au cours du refroidissement depuis l'état liquide) en vue de remonter à des indices relatifs aux procédés techniques mis en œuvre par le céramiste par comparaison aux tessons archéologiques (Fig. 1)
Afin d'apporter des éléments d'information supplémentaires sur les procédés techniques de Palissy, des travaux sont en cours sur l'impact de la teneur en Fe_2O_3 dans le mélange sur l'état de dispersion des ions Fe^{3+} (RPE) au sein du verre et sur l'évolution de la tendance à la cristallisation et la nature des phases riches en fer formées en fonction du temps et de la température de traitement thermique. De plus, la réaction à haute température entre la glaçure à l'état liquide et la pâte céramique solide sous-jacente peut conduire à des phénomènes d'inter-diffusion, voire de cristallisation interfaciale plus ou moins marquée, qui pourraient servir à préciser le mode opératoire utilisé par Palissy en comparant glaçures archéologiques et reproductions préparées au laboratoire (glaçure + pâte). A cet effet, une étude relative à l'interaction pâte-glaçure à l'état fondu intervenant au cours du procédé de fabrication est également en cours (voir l'Axe 3 de recherche concernant les interactions à haute température).
Au niveau couleur des glaçures, point que nous n'avions pas encore abordé, des travaux ont démarré sur celles de coloration miel-brune et verte produites respectivement par la présence de fer et de cuivre (Fig. 1a). Comme ces colorations peuvent fortement dépendre de la composition de la glaçure (cas des glaçures au cuivre en particulier) et notamment de la présence d'alcalins, nous cherchons à déterminer l'origine de ces changements de couleur (évolution de l'environnement des ions colorants et/ou contribution de la matrice vitreuse) à partir d'études par spectroscopie optique et RPE[193] menées sur des verres répliques simples du système SiO_2-PbO-Al_2O_3-Na_2O colorés par de faibles quantités de Fe_2O_3 ou CuO dans lesquels

[192] G. Roisine, N. Capobianco, D. Caurant et al. *Appl. Phys. A* 123 (2017) 501.
[193] Par RPE nous pouvons suivre l'évolution de l'environnement et de la concentration des espèces Fe^{3+} et Cu^{2+}.

varie la teneur relative en PbO et Na_2O. Par ailleurs, la présence d'alumine en quantité plus ou moins importante pouvant fortement impacter la structure des verres alcalins ou plombifères, et vraisemblablement aussi l'environnement des espèces colorantes, nous étudierons également l'effet de l'introduction de teneurs croissantes en Al_2O_3 sur la couleur des verres et l'environnement de ces espèces. Ces travaux font actuellement l'objet d'un stage de Master au laboratoire.

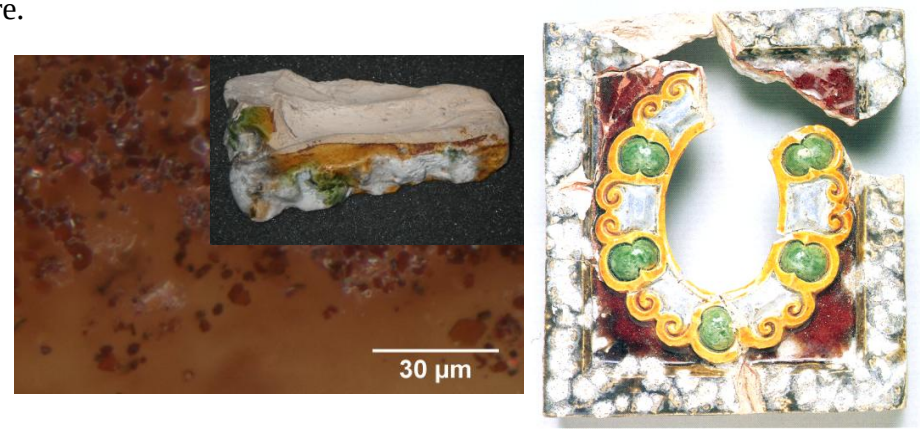


Figure 1. Exemples de tessons archéologiques de céramique glaçurée de Palissy présentant des zones colorées en vert par le cuivre et en miel-brun par le fer. Dans certaines zones plus foncées de la glaçure au fer on note parfois la présence de cristaux d'hématite (image de gauche). Pour le tesson de droite, les zones apparaissant en blanc correspondent à de la glaçure opacifiée à l'étain qui contrairement aux autres zones glaçurées a été très fortement dégradée chimiquement lors de l'enfouissement.

Parallèlement à ces études sur la coloration et la cristallisation en présence de métaux de transition, on poursuivra nos études en cours concernant l'impact de teneurs variables en Al_2O_3 sur la structure et les propriétés (viscosité, tendance à la cristallisation) des verres SiO_2-PbO très riches en plomb, en l'absence de colorant (voir Fig. 78a, Partie 2). Cette étude à caractère plus fondamental vise à comprendre comment l'ajout d'un oxyde intermédiaire (ici Al_2O_3)[194] affecte la distribution et le rôle structural que peut jouer PbO dans ces verres. Elle sera menée au moyen de diverses techniques d'étude structurale: diffusion des rayons X et des neutrons, RMN (^{29}Si, ^{27}Al, ^{17}O), Raman. Ces travaux seront réalisés en collaboration avec T. Charpentier du CEA de Saclay et L. Cormier de l'IMPMC (UMR 7590). A la différence du binaire SiO_2-PbO, ce système ternaire particulièrement intéressant et représentatif du point de vue patrimonial[195] n'a fait l'objet que de très peu d'études dans la littérature[196], ce qui constitue une autre justification de l'intérêt de ces travaux.

Les glaçures opacifiées à l'étain

L'oxyde d'étain est l'agent opacifiant classiquement utilisé dans les glaçures et est présent sous forme de très fines particules cristallisées de cassitérite (SnO_2) qui diffusent la lumière et rendent la glaçure opalescente ou opaque. Si le verre constituant la glaçure est incolore la glaçure sera blanche alors qu'elle apparaîtra opaque et colorée en présence d'agents colorants dans la composition de départ. L'utilisation de SnO_2 comme agent opacifiant remonterait au 8ème siècle après J.C. (Proche Orient) dans des glaçures alcalines renfermant peu de PbO (1-2% PbO en poids)[197]. La proportion PbO/oxydes alcalins a progressivement augmenté au fil des

[194] Une teneur plus ou moins élevée en Al_2O_3 dans les glaçures plombifères peut provenir en partie d'une réaction plus ou moins marquée avec la pâte à haute température, et évoluer dans l'épaisseur de la glaçure en fonction de la distance à l'interface. Dans ce cas, ce type d'étude pourrait aussi renseigner sur l'évolution de la structure de la glaçure et de ses propriétés (viscosité, T_g, tendance à la cristalisation) à différentes distances de l'interface.
[195] Il constitue en effet la base de beaucoup de glaçures déposées sur des objets du patrimoine en céramique provenant de différents lieux et de différentes époques.
[196] K. Barghavi et al. *J. Lum.*161 (2015) 417) ; I. Ben Kacem, thèse de doctorat de l'Université Paris-Est (2017).
[197] M.S. Tite et al. *Archaeometry* 40 (1998) 241.

siècles (Fig. 2), jusqu'à atteindre des teneurs de l'ordre de 20 à 40% de PbO au 10-11ème siècle et supérieures à 55% au 15-16ème siècle en Italie notamment[198]. Suivant les lieux et les époques la teneur totale en SnO_2 peut varier de 5% à 17% en poids. Ainsi dans les glaçures opaques de Palissy, des teneurs en SnO_2 de 15% en poids ont été analysées[199]. Durant la Renaissance, l'oxyde d'étain est également très largement utilisé dans les glaçures opaques de Masséot Abaquesne à Rouen en France et des Della Robbia en Italie (Fig. 3). Concernant ce type de glaçure, de nombreuses questions se posent encore notamment au sujet de la dissolution et de la cristallisation de SnO_2 dans la glaçure au cours de l'élaboration (chauffage et refroidissement) et les problèmes de faible durabilité chimique rencontrés dans certains cas, dont les glaçures opaques de Palissy (Fig. 1a). C'est dans ce contexte que nous envisageons de réaliser des études comparatives sur les productions des différents artistes évoqués plus haut. Ceci à partir de caractérisation de glaçures opaques du patrimoine et de synthèses au laboratoire. On pourra par exemple jouer sur la composition de la matrice (teneur en PbO, en oxydes alcalins et alcalino-terreux et en Al_2O_3) et sur la granulométrie et la nature du porteur d'oxyde d'étain introduit dans le mélange glaçurant.

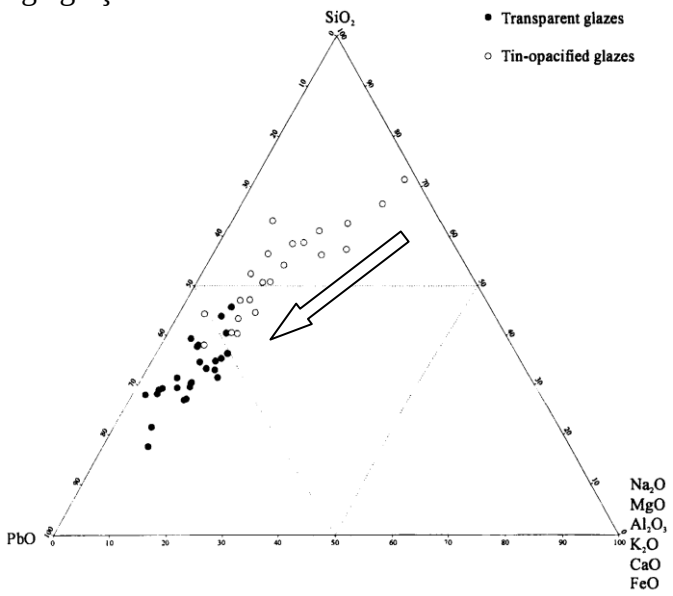


Figure 2. Diagramme ternaire montrant les compositions chimiques de glaçures opaques (○) ou transparentes (●) d'Europe et du Proche-Orient pour des périodes allant du 3ème au 18ème siècle après J.C. (les concentrations ont été normalisées à 100% en excluant l'oxyde d'étain pour les glaçures opaques). (M.S. Tite et al. *Archaeometry* 40 (1998) 241). La flèche rajoutée sur le diagramme indique la tendance au cours du temps à l'augmentation de la teneur en PbO dans les glaçures opacifiées à l'étain.

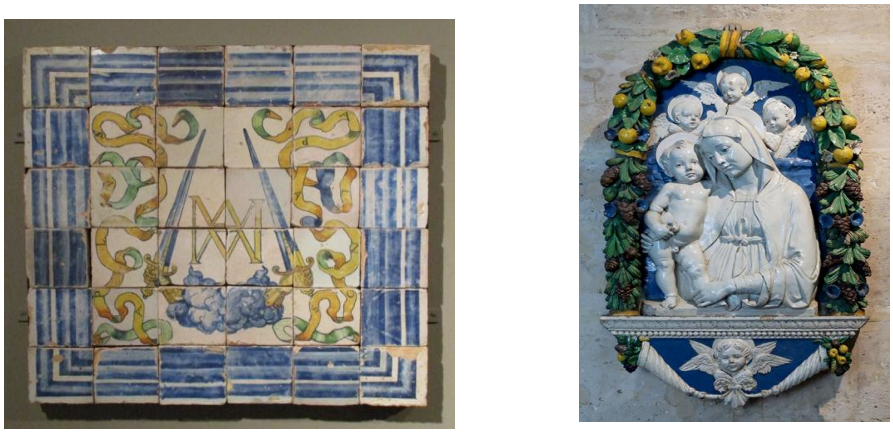


Figure 3. a. (gauche) Pavement au Connétable Anne de Montmorency pour le château d'Ecouen (Masséot Abaquesne) **b.** (droite) Madone aux chérubins, musée du Louvre (Della Robbia).

[198] M.S. Tite et al. *Archaeometry* 40 (1998) 241.
[199] A. Bouquillon et al. *L'Actualité Chimique* 312-313 (2007) 40.

Les céramiques de Saint-Porchaire

Une autre étude, prévue à moyen terme, dans la thématique « glaçures de la Renaissance » concerne les objets en céramique glaçurée dits de Saint-Porchaire. Ces objets d'apparat et originaux dans leur conception datent de l'époque d'Henri II (milieu du 16ème siècle), ils sont très rares et seuls un nombre limité de musées à travers le monde en possèdent en plus du Louvre en France (Cleveland, Edimbourg) (Fig. 4). Beaucoup de questions se posent sur l'origine, l'homogénéité, le procédé de fabrication de ces œuvres et sur l'existence de relations éventuelles entre cette production et celle contemporaine de Palissy[200]. A cet effet, des prélèvements réalisés sur ces objets aux Etats-Unis[201] seront disponibles pour l'étude et finement analysés. Par ailleurs, à partir de ces caractérisations et notamment de l'analyse de la composition des glaçures, il est prévu de réaliser des répliques pâte-glaçure au laboratoire en faisant varier les paramètres de synthèse puis d'étudier l'interaction entre les deux phases pour remonter à des indices sur les procédés de fabrication mis en œuvre par les artistes de l'époque, comme dans le cas de nos études sur les céramiques de Palissy. Ces travaux devraient faire l'objet d'un post-doctorat (financement conjoint avec la Frick Collection de New York et un financement franco-américain).

Figure 4. Céramiques de Saint-Porchaire. **a.** (gauche) Aiguière au chiffre de Gilles de Montmorency-Laval (musée du Louvre) **b.** (droite) Faïence en pâte blanche avec glaçure au plomb et incrustation (Cleveland museum of Art).

2.1.2. Décors sur céramiques du Néolithique

Dans la Partie 2 de ce mémoire (§4.3) ont été présentés quelques résultats concernant les céramiques à décor noir de la nécropole de Suse (- 4000 ans avant J.C. Fig. 5a), ces décors s'apparentant au niveau microscopique à de fines vitrocéramiques silicatées alcalino-terreuses très riches en fer et fortement cristallisées. A moyen terme, nous envisageons de reprendre et de poursuivre ces études arrêtées prématurément en 2016, avec le C2RMF (F. Mirambet, Y. Coquinot, A. Bouquillon). Rappelons qu'un des objectifs de ces études est de tenter de remonter aux procédés techniques de préparation des décors mis en œuvre par les artisans de

[200] De façon étonnante, lors des fouilles faites dans l'atelier de Palissy au Louvre, des outils de décoration du type de ceux utilisés pour réaliser les céramiques de Saint-Porchaire ont été découverts. Par ailleurs, ce type de céramiques présente parfois des décors avec de petits reptiles comme dans les œuvres de Palissy (rustiques figulines).
[201] D. Barbour et al. *Saint-Porchaire ceramics*. Washington, D.C: National Gallery of Art (1996).

l'époque. Afin de valoriser et de pouvoir publier ces travaux de caractérisation de tessons archéologiques décorés et de synthèse en laboratoire d'échantillons de verres très riches en fer de composition identique à celle des décors et traités thermiquement dans des conditions variées, il est nécessaire de reprendre ces recherches d'autant que très peu d'études existent dans la littérature sur ce type de productions[202]. En particulier, il sera nécessaire de poursuivre la caractérisation de certaines phases cristallines de composition originale présentes dans les décors (clinopyroxène riche en Fe^{+3} notamment, Fig. 80 Partie 2). De plus, en raison d'une évolution probable des conditions rédox en cours de fabrication dans les fours de l'époque, il faudrait réaliser des synthèses en faisant varier le caractère plus ou moins oxydant ou réducteur de l'atmosphère du four au cours du temps afin d'en étudier l'impact sur la nature et la distribution des phases cristallines formées au sein et en surface de la glaçure. Une fois cette étude terminée sur les céramiques de Suse, il sera particulièrement intéressant de comparer ces décors à d'autres décors noirs produits dans des régions proches (Balochistan au Pakistan) à des périodes voisines et éventuellement de réaliser des synthèses en laboratoire à partir de ces décors (Fig. 5b).

Figure 5. a. (gauche) Boisseaux, coupe et vase globulaire avec décor noir riche en oxyde de fer (4200-3800 av. J.-C) provenant de Suse (Iran). Musée d'Archéologie Nationale (Saint-Germain-en-Laye). **b**. (droite) Tesson de céramique décorée du Balochistan (Kechi Beg Mehrgarh - Photo A. Didier).

2.2. Verres contenant des cations à force de champ élevée

Cette thématique de recherche regroupe les études relatives à des verres renfermant des espèces cationiques fortement chargées ($\geq +3$) qui du fait de leur force de champ élevée peuvent présenter une solubilité limitée (cristallisation, séparation de phase) au sein du réseau vitreux suivant la composition du verre. Dans ce cadre, il est envisagé d'une part de poursuivre et d'élargir nos études en cours à caractère fondamental sur les verres simples très riches en terres rares et d'autre part de poursuivre deux nouvelles études à caractère industriel qui viennent juste de démarrer, l'une sur les vitrocéramiques et l'autre sur de nouvelles matrices vitreuses de confinement (ces deux dernières études faisant l'objet de financements de thèses).

2.2.1. Verres de borates et d'aluminoborate de terres rares

Il est envisagé ici de poursuivre nos études fondamentales sur la structure et la cristallisation de verres simples boratés très riches en terres rares (TR). Ce type de verres (systèmes B_2O_3-TR_2O_3 et B_2O_3-SiO_2-TR_2O_3) fait l'objet d'études structurales et de cristallisation depuis 2013 au laboratoire et a conduit à des résultats structuraux particulièrement intéressants concernant la

[202] S. Lahlil et al. *Archaeometry* 51 (2009) 774.

façon dont s'incorporent les terres rares dans ces verres sans alcalins ni alcalino-terreux (voir §3.2.3.3 Partie 2)[203].

A court terme il nous reste à poursuivre nos travaux sur l'étude structurale du verre de métaborate de lanthane (LaB_3O_6) par diffusion des neutrons et des rayons X et par dynamique moléculaire, en comparaison avec la structure de la phase cristalline de même composition, afin d'expliquer la nucléation préférentiellement hétérogène de cette phase dans le verre (Fig. 53 Partie 2).

A moyen terme, en ajoutant des teneurs croissantes en Al_2O_3 ou en substituant partiellement B_2O_3 par Al_2O_3 à la composition métaborate de lanthane LaB_3O_6, nous envisageons d'explorer du point de vue structural une partie du domaine vitrifiable du système B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3[204], l'objectif étant ici d'étudier la façon dont l'aluminium va s'incorporer dans le réseau boraté et modifier l'environnement et la distribution des ions terres rares. L'effet de l'ajout d'aluminium sur la tendance à la cristallisation des verres sera également étudié. Les premiers résultats que nous avons obtenus sur ce système ont mis en évidence une forte distribution d'espèces (BO_3, BO_4, AlO_4, AlO_5, AlO_6) en proportions importantes au sein du réseau aluminoboraté, ce qui pourrait contribuer à stabiliser l'état vitreux (Fig. 6). Une autre étude sera ensuite menée en ajoutant cette fois à la composition métaborate de lanthane un oxyde alcalin (Na_2O), pouvant jouer un rôle à la fois de modificateur et de compensateur de charge, de façon à comprendre de quelle façon les ions terres rares vont modifier leur environnement et comment va évoluer leur tendance à la cristallisation.

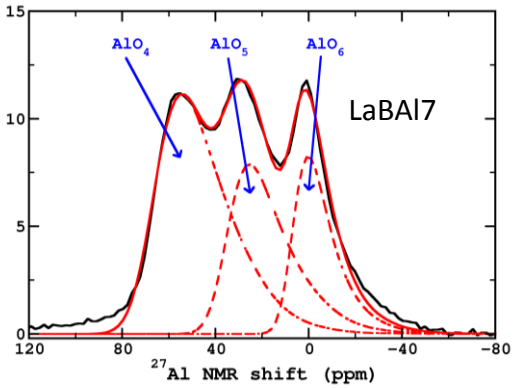


Figure 6. Spectre RMN ^{27}Al d'un verre ternaire B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3 obtenu en ajoutant 7 mol% Al_2O_3 à la composition du métaborate de lanthane (LaB_3O_6).

L'ensemble de ces études sera réalisé en collaboration étroite avec T. Charpentier (CEA Saclay) et un doctorant de son laboratoire (E. Chesneau) pour les caractérisations RMN (^{11}B, ^{27}Al, ^{23}Na, ^{17}O) et les simulations par dynamique moléculaire. Pour les deux systèmes B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3 et B_2O_3-Na_2O-La_2O_3 envisagés, l'évolution de l'environnement des ions terres rares sera suivie par spectroscopie optique en substituant partiellement le lanthane par une terre rare optiquement active (Nd, Eu).

Notons par ailleurs, comme nous l'avions déjà souligné dans la Partie 2 de ce mémoire au sujet des verres du système B_2O_3-SiO_2-TR_2O_3 (§3.2.3.3), que les différents verres étudiés ici pourraient potentiellement trouver des applications dans le domaine de l'optique, dans ce cas il serait intéressant de se pencher sur leur durabilité chimique en réalisant des tests de cinétique d'altération en solution aqueuse.

2.2.2. Verres de confinement pour déchets issus du démantèlement d'installations nucléaires

[203] H. Trégouët, D. Caurant et al. *J. Non-Cryst. Solids* 476 (2017) 158.

[204] Brow et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1239 ; Chen et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 59 ; I.N. Chakraborty et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 641.

Il s'agit d'une étude pour une durée de 3 ans qui vient juste de démarrer (février 2018) sur la structure et les propriétés de verres borosilicatés destinés au conditionnement de déchets nucléaires issus d'opérations de démantèlement en collaboration étroite avec le CEA de Marcoule dans le cadre d'une thèse (S. Achigar) dont je suis l'un des principaux encadrants. Les déchets en question proviendront de l'usine UP1 de retraitement de Marcoule qui se présentent sous forme de dépôts boueux ou pulvérulents au fond de plusieurs cuves dans lesquelles ont été rejetés des résidus d'exploitation (Fig. 7)[205]. La matrice vitreuse de confinement envisagée ici est de type borosilicate riche en alcalins, pour laquelle un taux d'incorporation en déchets de l'ordre de 10-15% en poids est visé. C'est sur ce type de verre (version inactive) - qui sera fondu industriellement à 1000-1100°C directement dans le conteneur métallique sur le site en démantèlement (Fig. 7c) - que nous allons travailler.

Composition élémentaire des dépôts des cuves 71.21ABC

Élément	Composition élémentaire des dépôts (% en masse de matière sèche)		
	71.21A	71.21B	71.21C
Zr	14-17	10-18	16-21
P	7-11	4-11	5-36
Si	3-10	4-23	3-33
Mo	3-7	0,4-8	3-30
Fe	0,5-3	1-2	1-4
Al	0,5-1,4	0,5-1	0,5-2

Figure 7. **a.** (gauche) Dépôt sous forme de croûte au fond d'une cuve de l'usine UP1 de Marcoule. **b.** (centre) Analyses élémentaires (% en poids) de prélèvements dans différentes cuves de l'usine UP1 de Marcoule. **c**. (droite) Photographie d'un prototype (en inactif) de fusion des déchets directement dans le conteneur métallique par chauffage vers 1000-1100°C dans un four électrique (à la différence du procédé AVM (Fig.7b Partie 2) il n'est donc pas nécessaire ici de couler le verre en fusion). (E. Cantrel et al. *L'assainissement-démantèlement des installations nucléaires*. Monographies DEN (2017) 135).

Cette étude reprend la thématique du confinement des déchets radioactifs que j'avais largement étudiée entre 1998 et 2011 (voir Partie 2). Dans le cas des déchets issus du chantier de démantèlement envisagé ici, ceux-ci seront riches en Zr, Mo et P (Fig. 7b). Ils renfermeront également du césium radioactif responsable de l'activité élevée des dépôts (^{137}Cs représente plus de 95% de leur activité globale $\beta\gamma$). Comme nous l'avons vu dans la Partie 2 du présent mémoire (§3.2.3), la solubilité des éléments issus des déchets et présents dans le verre dépend fortement de leur rôle au sein de la structure du réseau vitreux et des cations modificateurs disponibles. Ainsi, certains éléments tels que Zr, Mo et P qui sont abondants ici, sont susceptibles d'impacter fortement les propriétés du verre, notamment sa tendance à cristalliser ou à présenter une séparation de phase, soit à haute température lors de son élaboration, soit au cours du refroidissement dans le conteneur métallique. Ces différents phénomènes microstructuraux pourront affecter la dispersion des radionucléides au sein de la matrice de confinement.

La présente étude a pour objectif de comprendre les mécanismes d'incorporation des éléments a priori les plus critiques vis-à-vis de leur solubilité dans le verre de confinement borosilicaté riches en alcalins (Na^+, Li^+) envisagé ici, à savoir les éléments à force de champ élevée (P^{5+}, Zr^{4+}, Mo^{6+}) et les éléments les plus radioactifs et les plus mobiles présents dans les déchets comme le césium. La démarche envisagée pour mener à bien cette étude consistera en une approche multi-spectroscopique afin de déterminer à la fois l'environnement des espèces problématiques provenant des déchets et la structure du réseau vitreux. Pour ce faire, on pourra recourir à des compositions de verres simplifiées dérivées de celle du verre nucléaire complexe. En outre, la microstructure des verres, pouvant impliquer la présence de cristaux ou de

[205] E. Cantrel et al. *L'assainissement-démantèlement des installations nucléaires*. Monographies DEN (2017) 135.

séparation de phases sera également analysée. Un accent particulier sera porté sur l'étude de la distribution du césium (élément radioactif le plus problématique dans ces travaux) entre les différentes phases en présence.
Les premiers résultats récemment obtenus au laboratoire sur la composition complexe (non radioactive) ayant mis en évidence les risques de séparation de phase et de cristallisation de molybdates alcalins hydrosolubles (Na_2MoO_4, $LiCsMoO_4$, Fig. 8) pour de fortes concentrations en MoO_3 introduites, mais pas de molybdates alcalino-terreux durables, il sera important d'étudier de quelle manière les proportions entre les différents alcalins et alcalino-terreux impactera ces phénomènes et d'étudier l'effet de la teneur en B_2O_3 par exemple, sur la nature des molybdates susceptibles de se former, au regard des travaux présentés sur les verres riches en molybdène dans la Partie 2 de ce mémoire (§3.2.3.4).

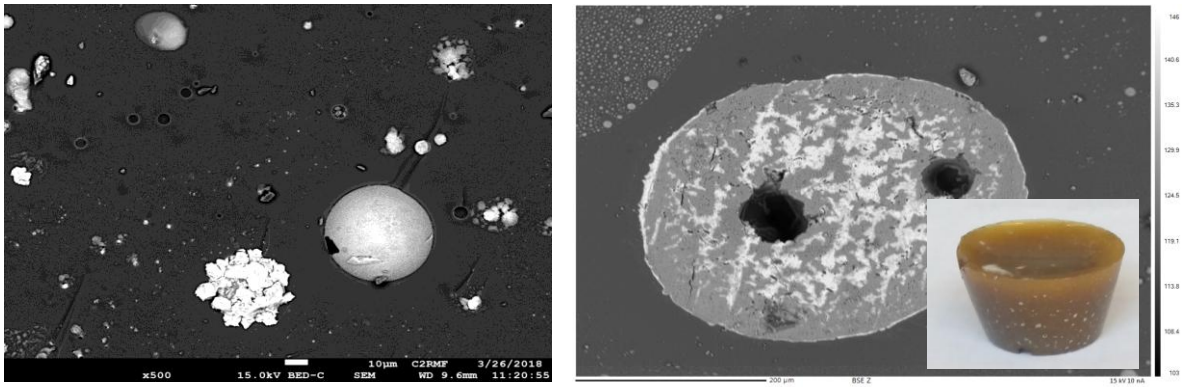


Figure 8. Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) d'un verre inactif complexe de confinement pour déchets issus du démantèlement (renfermant 10% massiques de déchets) préparé au laboratoire avec une teneur en MoO_3 exacerbée et refroidit lentement depuis l'état fondu, montrant la séparation de phases riches en molybdène et la formation de cristaux de molybdates de différentes natures (Na_2MoO_4, $LiCsMoO_4$). La photo correspond à l'échantillon étudié après démoulage du creuset de platine-or.

2.2.3. Suivi de la cristallisation et de la séparation de phase dans les verres

Ce nouveau sujet d'étude pour les 3 prochaines années concerne la nucléation, la cristallisation et la séparation de phase dans des systèmes silicatés de complexité chimique croissante pouvant renfermer des cations à force de champ élevée tels que le zirconium et le phosphore comme agents nucléants. Il se rapproche en termes de thématique des travaux que nous avions réalisés sur les vitrocéramiques LAS (travaux non présentés dans ce mémoire)[206] mais concernera des systèmes de composition généralement plus simple. Ce travail fait l'objet d'une thèse (M. Chevaucherie, financement CIFRE avec la société verrière Corning) qui a démarré depuis peu de temps (octobre 2017) en collaboration avec A. Ringuédé de l'IRCP (équipe I2E) spécialiste en spectroscopie d'impédance.
Dans cette étude nous nous intéresserons aux phénomènes d'organisation (nucléation, cristallisation, séparation de phase) intervenant au sein de liquides surfondus silicatés et de verres, en fonction du temps et de la température au moyen principalement de la spectroscopie d'impédance qui se prête bien pour étudier les premières étapes de cristallisation et de séparation de phase dans un verre d'après la littérature (Fig. 9)[207]. D'autres techniques permettant de suivre en parallèle l'évolution structurale et microstructurale des systèmes (MEB,

[206] Vitrocéramiques à faible coefficient de dilatation appartenant au système Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) avec ZrO_2 et TiO_2 comme agents nucléants (M. Chavoutier, D. Caurant et al. *J. Non Cryst. Solids* 384 (2014) 15).
[207] Les travaux publiés dans la littérature sur l'utilisation de cette technique spectroscopique pour suivre les phénomènes de transformation au sein des liquides surfondus sont peu nombreux, ce qui est une motivation supplémentaire pour la réalisation de cette étude. Parmi ces références bibliographiques on peut citer : M.O. Prado et al. *J. Non-Cryst. Solids* 332 (2003) 166 ; J.E. Garbarczyk et al. *J. Power Sources* 173 (2007) 743.

MET, Raman, RMN) seront mises en œuvre pour comprendre les effets mis en évidence par spectroscopie d'impédance. Cette problématique intéresse tout particulièrement la société Corning qui développe des vitrocéramiques depuis de nombreuses années et souhaiterait disposer d'une méthode efficace et simple pour suivre les phénomènes intervenant au sein des systèmes qu'elle développe.

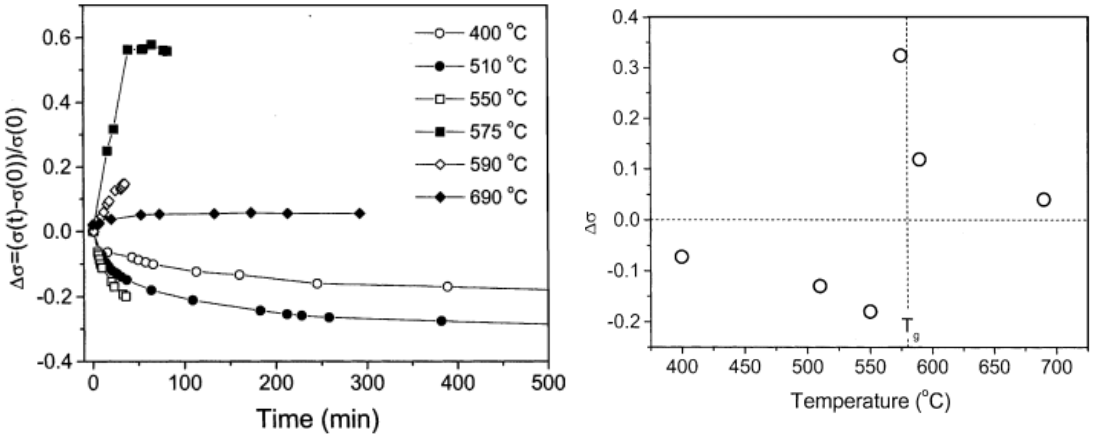


Figure 9. Exemple d'évolution en fonction du temps et de la température de la variation de la conductivité électrique déterminée par spectroscopie d'impédance pour une composition de borosilicate alcalin traitée au-dessus ou au-dessous de T_g (580°C). Une forte variation de la conductivité (due aux ions Na^+) est observée suivant que la température est supérieure ou inférieure à T_g, attribuée par les auteurs à la séparation d'une matrice riche en SiO_2 et de régions isolées riches en sodium lorsque $T < T_g$ et d'une phase interconnectée riche en sodium pour $T > T_g$ (M.O. Prado et al. *J. Non-Cryst. Solids* 332 (2003) 166).

Dans ce travail, nous étudierons dans un premier temps des verres modèles simples pour suivre les premiers stades de cristallisation ou de démixtion : silicates et borates alcalins à cristallisation congruente et présentant une nucléation soit homogène, soit hétérogène. Par la suite nous étudierons des compositions de verres plus complexes se rapprochant de compositions industrielles avec des agents nucléants cationiques à force de champ élevée (Zr^{4+}, P^{5+}). Ces différentes études seront menées suivant les cas, à des températures suffisamment élevées pour permettre de suivre in situ les phénomènes de nucléation, de croissance et de démixtion par spectroscopie d'impédance ou à température ambiante sur des échantillons préalablement traités pendant différentes durées à des températures correspondant à ces mêmes phénomènes puis trempés afin de figer l'état des matériaux pour réaliser les études microstructurales et structurales.

3. Interaction verre - environnement et protection des verres

Cet axe de recherche concerne les phénomènes d'interaction à température ambiante ou légèrement supérieure entre les verres et leur environnement, que celui-ci soit gazeux (vapeur d'eau), liquide ou solide. Ces phénomènes sont généralement considérés comme nuisibles aux propriétés des verres sous leurs différentes formes (objets en verre, glaçures) car ils peuvent modifier leurs caractéristiques, telle que la transparence ou la brillance dans le cas de l'interaction avec de la vapeur d'eau. C'est aussi le cas de l'interaction verre-eau liquide en milieu immergé qui a fait l'objet de très nombreuses études dans la littérature (verres industriels, verres nucléaires) et qui suivant les cas peut conduire à une dégradation de leur aspect ou de leur capacité de confinement.
Dans le cadre de nos travaux à venir, nous envisageons d'une part de poursuivre à moyen terme notre étude sur les phénomènes d'interaction entre le verre et l'eau sous forme vapeur (milieu non-immergé) et sur la protection des objets en verre du patrimoine (musée) pour réduire leur cinétique d'altération (Partie 2, §4.4), et d'autre part de commencer une nouvelle étude sur

l'existence d'éventuelles interactions entre du verre broyé sous forme de fines particules et de la matière picturale (lors de sa préparation et au cours du temps). Ces deux études rentrent donc dans le cadre des matériaux du patrimoine. Par ailleurs, à moyen terme et de manière ponctuelle, nous pourrons également être amenés à nous pencher dans des cas précis sur les problèmes d'interaction entre verre et eau liquide en milieu immergé (durabilité chimique) dans le cas par exemple de nos études sur les verres simples borosilicatés ou aluminoborates très riches en terres rares (voir l'Axe 1).

3.1. Protection des verres de musée contre l'altération atmosphérique

Durant la période 2014-2017 nous avons réalisé une étude en collaboration avec le C2RMF (I. Biron, P. Lehuédé, A. Bouquillon) portant sur la compréhension des phénomènes d'altération atmosphérique de verres répliques de compositions représentatives de verres du patrimoine, et sur une méthode possible de protection (dépôt de sels de zinc en surface) contre ce type d'altération pour des objets conservés en musée (Partie 2 §4.4). Cette étude a fait l'objet d'une thèse (soutenue en 2017) à l'issue de laquelle un mécanisme d'altération atmosphérique a été proposé à partir de nombreuses expériences d'altération accélérée[208]. Des dépôts de sels de zinc ont été réalisés à la surface des verres et ont conduit à une forte amélioration de leur résistance à l'altération atmosphérique entre 40 et 80°C. Grâce à une analyse fine de l'évolution de la surface des verres traités et de la distribution et de l'environnement des ions Zn^{2+}, plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'effet du zinc. Cependant, un tel effet bénéfique n'a pas été mis en évidence à température ambiante, ce qui est problématique pour l'application visée (protection des objets de musées).
Afin de poursuivre cette étude sur l'altération atmosphérique des verres par l'humidité et en particulier pour affiner notre compréhension des mécanismes mis en jeu, nous envisageons d'étudier d'une part des séries de verres en faisant varier de manière fine leur composition et d'autre part l'effet du taux d'humidité et de la concentration en gaz polluants présents. Pour ce qui concerne la mise au point d'un traitement de surface visant à réduire la cinétique d'altération, nous étudierons de nouveaux types de dépôts qui pourraient être efficaces dès la température ambiante (composés organiques, silanes fluorés)[209].
En plus de l'intérêt de ce type d'étude pour les verres du patrimoine, un net intérêt pour cette problématique existe actuellement dans le domaine industriel comme celui des verres nucléaires (l'altération par l'eau sous forme vapeur interviendrait bien avant celle par l'eau sous forme liquide au cours du stockage géologique des colis de déchets vitrifiés[210,211]). Une collaboration a démarré sur cette thématique avec le CEA de Marcoule (F. Angéli) et une demande d'ANR commune sera déposée.

3.2. Ajout de fines particules de verre dans la matière picturale

Comme la thématique de recherche précédente, ce nouveau sujet d'étude rentre dans le cadre de notre collaboration avec le C2RMF (E. Ravaud). Il concerne cette fois non pas des objets en verre, ni des glaçures du patrimoine, mais le verre sous forme de particules micrométriques

[208] F. Alloteau, P. Lehuédé, O. Majérus, I. Biron, A. Dervanian, T. Charpentier, D. Caurant, *Corrosion Science*, 122 (2017) 12.
[209] A cet effet, une collaboration est prévue avec la société Djyms Inter spécialisée dans la protection et la rénovation des vitrages (www.djyms.com).
[210] https://www.andra.fr/download/site-principal/document/dossier-options-surete-apres-fermeture.pdf
[211] Ce problème avait été souligné dès la fin des années 1980 par T. Abrajano et al. (*J. Non-Cryst. Solids* 108 (1989) 269) qui indiquaient : « Vapor hydration is likely to be the most important means by which nuclear waste glasses will degrade in humid repository environments. »

(verre broyé) ajoutées aux pigments dans les couches peintes de certains tableaux et sculptures polychromes. La mise au jour de cette pratique ancienne et l'intérêt porté par les communautés culturelle et scientifique sont relativement récents. En effet, bien que depuis plus d'un siècle les historiens d'art avaient relevé dans les traités anciens l'usage de particules de verre ajoutées aux pigments sans pour autant avoir d'exemple d'utilisation attesté à l'époque[212], ce n'est qu'à partir des années 1970 que l'observation de particules transparentes fut mentionnée dans des études de tableaux et de sculptures polychromes. Mais l'importance de cette pratique n'a véritablement été mise en évidence (dans des corpus de peintures des 15ème et 16ème siècles en Italie) qu'au début des années 2000[213]. Par la suite, de telles inclusions ont également été repérées dans des tableaux des écoles germaniques, françaises et espagnoles[214] (Fig. 10). Les raisons de l'ajout de cet additif invoquées soit au travers des recettes anciennes, soit par les publications récentes restent cependant multiples et changeantes d'un auteur à l'autre. L'ajout des particules de verre aiderait au broyage de certains pigments. L'augmentation de transparence de la couche est évoquée par certains. Il est aussi suggéré que cette addition pourrait agir sur la texture du mélange. Enfin, l'action siccative du verre est proposée par d'autres (séchage plus rapide des couches peintes).

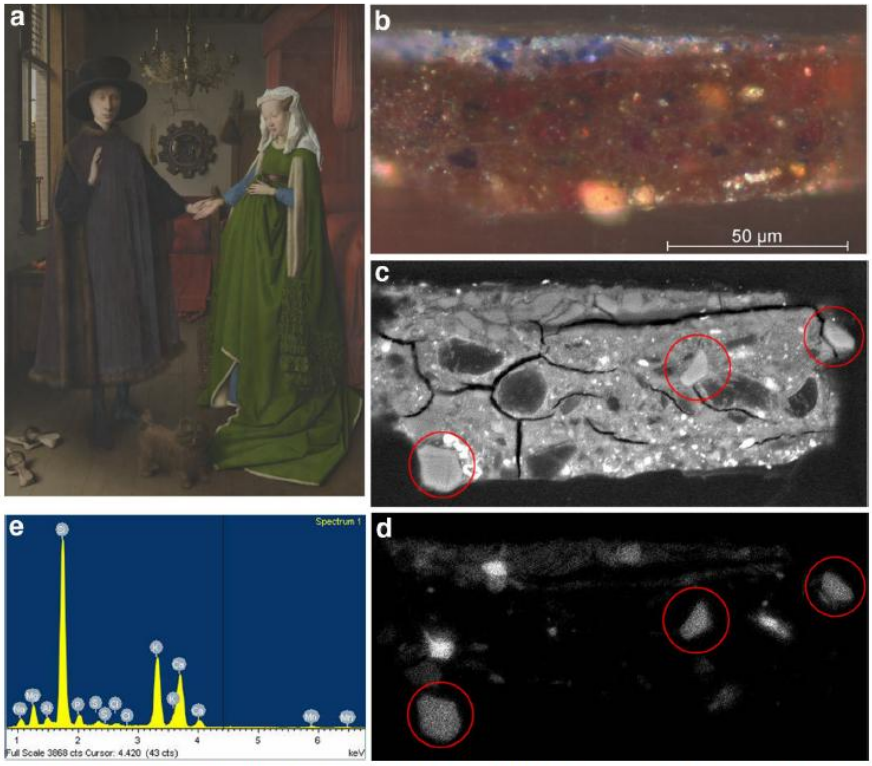


Figure 10. Exemple de présence de particules de verre au sein de la matière picturale d'une œuvre de Jan an Eyck datant de 1434 (a). Analyse d'un prélèvement suivant sa section: (b) microscopie optique, (c) cliché MEB (électrons rétrodiffusés), (d) cartographie EDX du silicium (les zones entourées en rouge correspondent à des particules de verre), (e) spectre EDX d'une particule de verre montrant la présence de Si, K, Na, Ca, Mg et P. (M. Spring, *Herit. Sci.* 5 (2017))

Le but de cette recherche, qui vient par ailleurs de faire l'objet d'une demande de financement postdoctoral auprès du Labex Patrima, sera d'étudier les modifications de comportement des

[212] M. Merrifiels, Original Treatises dating from the XIth to XVIIIth centuries on the Arts of Painting (1849).
[213] M. Spring, "Some New Discoveries and their Context within Early Sixteenth Century" in *Raphael's painting technique: working practices before Rome*, Proceedings of the Eu-ARTECH workshop, edited by A. Roy, M. Spring (2004).
[214] M. Spring, *National Gallery Technical Bulletin* (2012) 4; K. Lutzenberger et al. *Journal of Cultural Heritage* 11 (2010) 365.

couches peintes en présence de particules de verre broyé et de tenter de clarifier les multiples hypothèses avancées en testant les propriétés physico-chimiques de peintures additionnées de verre broyé par le biais de reconstitutions en laboratoire. Cette étude, qui sera pilotée par E. Ravaud du C2RMF, spécialiste de l'étude de la matière picturale, et comportera des aspects à la fois physiques et chimiques fera intervenir différents partenaires. En plus du C2RMF et de l'IRCP qui s'attacheront à la caractérisation d'échantillons du patrimoine (études de prélèvements), à la synthèse de verres et de mélanges de poudres de verre et de matière picturale, l'étude de l'effet de l'ajout de poudre de verre sur les propriétés physiques de ces mélanges avant ou après application (rhéologie, siccativité, dureté, transparence…) sera abordée en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique et Matériaux du Génie Civil (L2MGC) de l'Université de Cergy-Pontoise (Y. Mélinge). Aussi bien pour les échantillons du patrimoine que pour ceux élaborés en laboratoire on étudiera d'éventuelles interactions chimiques entre les particules de verre et la matière picturale englobante (réalisation de profils analytiques entre verre et matrice). Dans le cas des échantillons de laboratoire on jouera sur la composition du verre[215]. Dans tous les cas, des poudres de verre de différentes granulométries seront préparées pour évaluer l'impact de ce paramètre à la fois sur les propriétés physiques et la réactivité chimique du mélange verre + matière picturale.

4. Interaction verre en fusion - matériaux cristallisés

A la différence de l'axe de recherche précédent (Axe 2) qui concernait l'interaction entre les matériaux vitreux sous forme solide et leur environnement à des températures proches ou peu éloignées de l'ambiante, le présent thème de recherche concerne l'interaction à haute température entre le verre à l'état liquide fondu ou surfondu et la matière solide cristallisée, ici sous forme de support céramique (cas de la pâte sous-jacente à une glaçure).
Cette étude qui est en cours fait l'objet d'une collaboration avec le C2RMF (A. Bouquillon) et l'IMPMC (L. Cormier, N. Menguy) dans le cadre d'un post-doctorat financé en partie par le DIM MAP[216] (démarré en février 2018). Il reprend l'étude des glaçures de Bernard Palissy présentée dans l'Axe 1, mais il n'est pas question ici de s'intéresser à la structure du verre, ni à son comportement en température lorsqu'il est pris isolément. En effet, le présent axe de recherche concerne uniquement l'étude de la réactivité entre la glaçure à l'état fondu et le support céramique à haute température lors de la fabrication des objets. Cette réactivité peut conduire suivant les cas à une forte évolution de la composition de la glaçure par rapport à la composition initialement déposée en surface[217] et éventuellement à des phénomènes de cristallisation au niveau de l'interface ou dans le cœur des glaçures (Fig. 11). Comme dans l'Axe 1, l'objectif de la présente étude est de pouvoir remonter à partir de l'analyse d'objets glaçurés du patrimoine (profils de concentrations, nature + composition + structure des phases formées à l'interface glaçure/pâte) à des informations concernant les techniques de fabrication. De telles connaissances de réactivité trouvent également un intérêt pour l'élaboration de pièces émaillées actuelles telles que celles fabriquées à la Manufacture Nationale de Sèvres.
Comme nous l'avons rappelé plus haut dans l'Axe 1, la présence de cristaux dans une glaçure peut avoir plusieurs origines : matières premières infondues, transformation des phases cristallines initiales par réaction avec le liquide fondu (silicate alcalin ou plombifère), nouvelles phases cristallines apparaissant lors du traitement thermique (au cours de la montée ou de la

[215] On choisira une ou plusieurs compositions de verres significativement différentes issues des analyses EDX sur prélèvements et également, pour comparaison, du verre de silice pure connu pour sa durabilité chimique élevée en raison de l'absence d'alcalins dans sa composition.
[216] DIM MAP : Matériaux Anciens et Patrimoine (titre du sujet de post-doctorat : Interaction pâte-glaçures dans des céramiques anciennes ou contemporaines). (Région Ile de France)
[217] J. Molera et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1120; M.S. Walton, *A Materials Chemistry Investigationof Archaeological Lead Glazes*, thèse de doctorat, Université d'Oxford (2004); M.S. Walton et al. *Archeometry* 52 (2010) 733.

descente en température) ou par réaction avec la pâte céramique argileuse sous-jacente (Fig. 12). Pour mener à bien ce type d'étude, il est donc essentiel de finement caractériser la nature des phases cristallines présentes (échantillons du patrimoine ou synthétisés au laboratoire) et de comprendre leur origine. Un outil particulièrement bien adapté pour cela est la microscopie électronique en transmission (MET). En effet cette technique offre une résolution spatiale permettant d'aller sonder spécifiquement les cristaux d'intérêt, en permettant des analyses poussées : cartographie d'éléments chimiques par EDX et diagramme de diffraction par SAED (Selecting Area Electron Diffraction). Ces outils sont disponibles à l'IMPMC. L'objectif de l'étude sera de comparer des objets du patrimoine (Palissy) avec des glaçures synthétisées en laboratoire à des températures et pendant des temps variables à partir de la composition des glaçures des tessons archéologiques, de façon à mieux comprendre l'origine des cristaux qui peuvent exister dans la masse des glaçures ou à l'interface glaçure-pâte. Dans ce dernier cas, il s'agira notamment de déterminer une possible relation épitaxique entre les cristaux croissant dans la glaçure et ceux présents en surface de la pâte, et par analyse locale de caractériser finement l'inter-diffusion de certains éléments chimiques pouvant favoriser une dévitrification interfaciale depuis la pâte vers la glaçure (Fig. 12).

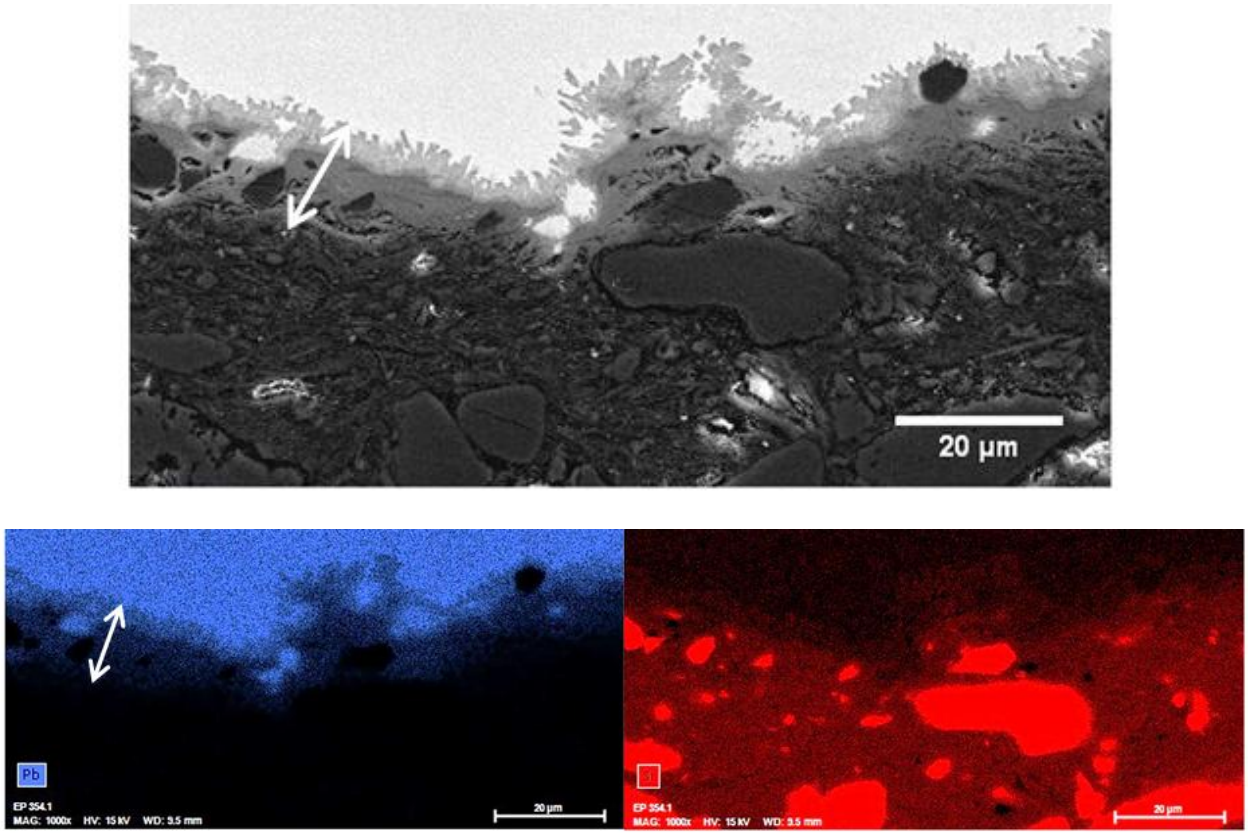


Figure 11. (haut) Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) au niveau de l'interface glaçure (haut de l'image) - pâte (bas de l'image) d'un échantillon archéologique de B. Palissy montrant la cristallisation interfaciale d'une phase riche en Si, Pb et Al (cristaux gris clair). **(bas)** Cartographie EDX (Pb en bleu, Si en rouge). Les gros cristaux apparaissant en rouge sont des grains de quartz présent dans la pâte.

La première étape de ce travail consistera à caractériser des échantillons archéologiques et des répliques préparées en laboratoire en faisant varier des paramètres chimiques (composition de la glaçure déposée) et thermiques (température, durée, vitesse de refroidissement). Des observations MET seront effectuées sur des sections préparées par FIB (Focused Ion Beam), pour étudier localement les interfaces cristal-verre dans le volume des glaçures ou inter-cristallines à l'interface glaçure-pâte.

Par la suite, à plus long terme, ce type d'étude pourra s'étendre à d'autres corpus d'objets glaçurés du patrimoine tels que ceux de Della Robbia (Renaissance italienne) qui présentent des pâtes de nature très différente (riche en calcium) de celle de Palissy (pauvre en calcium), cela pouvant conduire à des cristallisations interfaciales très différentes.

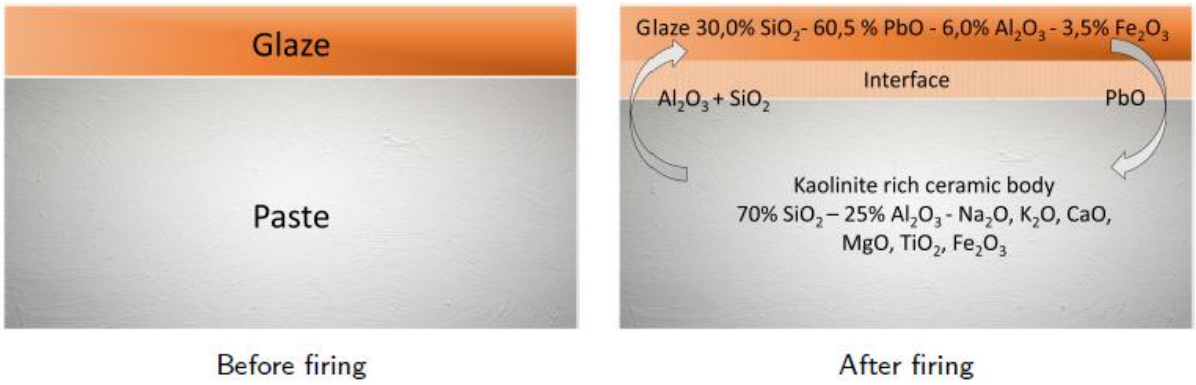


Figure 12. Schéma indiquant la diffusion d'éléments (Si, Al, Pb) à l'interface glaçure-pâte au cours du chauffage. La composition de la glaçure et de la pâte indiquées proviennent des analyses de tessons de Palissy.

PARTIE 4

CONCLUSION GÉNÉRALE

Bilan de mes activités de recherche

Les activités de recherche que je mène depuis plus de 30 ans m'ont conduit à aborder de nombreux sujets relatifs à la chimie des matériaux. Partant d'une activité centrée dès le début sur les matériaux vitreux, puis par la suite pendant quelques années sur les matériaux cathodiques, les luminophores et l'étude de la structure électronique de complexes organométalliques, j'ai recentré complétement mon activité de recherche à partir de 1998 en développant une thématique personnelle de recherche axée essentiellement sur les matériaux vitreux ou partiellement cristallisés (vitrocéramiques) et parfois sous forme totalement cristallisée (céramiques). Recherches axées pendant plusieurs années principalement sur le problème du confinement des déchets radioactifs (séparés ou non) issus de l'aval du cycle du combustible nucléaire (co-encadrant principal de 6 thèses sur cette thématique), elles m'ont permis d'acquérir une compétente fondamentale dans le domaine de la structure des verres d'oxydes et de leur cristallisation et dans celui de la solubilisation de cations à force de champ élevée (tels que terres rares, zirconium, molybdène…) dans la structure du réseau vitreux, tout cela en couplant systématiquement une approche multi-spectroscopique et microscopique poussée. A partir 2011 et surtout 2014 (création de l'IRCP et début de la collaboration avec le C2RMF), tout en restant dans ma thématique verre-structure-cristallisation, mes domaines d'investigations ont nettement évolué. De l'étude de vitrocéramiques industrielles à très faible coefficient de dilatation à l'étude de verres d'oxydes simples renfermant des terres rares, mes centres d'intérêt ont pris une forte coloration patrimoniale suite à mon entrée en 2014 dans l'équipe Physicochimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH) à l'IRCP. Depuis lors j'aborde des études physicochimiques sur des matériaux essentiellement vitreux du patrimoine (verres, glaçures) en couplant caractérisation d'échantillons archéologiques et reproduction par synthèse en laboratoire (fusion de verres, traitement thermique, altération accélérée…) suivi de caractérisations microstructurales et structurales. Les objectifs de ces recherches sont divers et visent par exemple aussi bien à élucider les modes opératoires mis en œuvre par les artisans de différentes époques (-4000 av. J.C., Renaissance) et lieux (Iran, France) pour préparer des glaçures sur céramiques et à apporter ainsi des éléments d'authentification, qu'à comprendre les mécanismes d'altération atmosphérique des objets en verre dans les musées et proposer des traitements de surface pour limiter la cinétique d'altération. Bien que ces études portant sur les matériaux du patrimoine constituent progressivement mon activité principale de recherche, j'ai poursuivi parallèlement certaines études fondamentales ou appliquées (fibres laser) relatives aux terres rares dans les verres pour laquelle j'ai acquis des compétences lors de mes études sur les verres de confinement.

Pour mener à bien ces différents travaux, outre les méthodes de synthèse (fusion des verres, frittage des céramiques…) et les techniques de caractérisation (DRX, MEB-EDX, RPE, spectroscopies optiques, SIMS, Raman…) disponibles au sein de l'IRCP, j'ai été amené à collaborer avec plusieurs laboratoires en France (CNRS, CEA) et à l'étranger (Russie). Ainsi pour l'étude du comportement électrochimique (cyclage) des matériaux cathodiques à base de lithium, j'ai collaboré avec J.P. Pereira-Ramos de l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (UMR 7182). Pour les nombreuses études RMN multi-nucléaire, j'ai collaboré étroitement avec T. Charpentier du Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et Matériaux du CEA de Saclay (UMR 3299) pour l'étude de la structure locale des verres et des céramiques. Pour la diffusion des rayons X et des neutrons avec L. Cormier de l'IMPMC (UMR 7590). Pour les études de RPE pulsée, j'ai travaillé avec H. Vezin du LASIR (UMR 8516). Pour les études spectroscopiques d'absorption optique de haute résolution, j'ai travaillé en collaboration avec l'Institut de Spectroscopie de Troitsk (Moscou) en Russie (équipe de M. Popova). Par ailleurs, la grande majorité des études que j'ai réalisées ont fait l'objet de contrats industriels ou assimilés avec de nombreux partenaires : CEA, Areva, DGA, ANDRA, Saint-Gobain, Corning, iXblue, Rhodia… Concernant les matrices de confinement j'ai participé

activement aux GDR Nomade et Matinex et à la Chaire Areva ParisTech Ingénierie Nucléaire, et pour les matériaux vitreux j'ai participé au GDR Verre. De plus, mon implication dans le monde verrier fondamental et appliqué m'ont conduit à enseigner dans ce domaine depuis près de 25 ans (Chimie-ParisTech, Masters).
Tous ces travaux n'auraient bien sûr pu être menés à terme sans la contribution essentielle de mes collègues du laboratoire (O. Majérus, P. Loiseau, D. Gourier, N. Baffier) et des nombreux doctorants, post-doctorants et stagiaires (Master, DEA, école d'ingénieurs…) que j'ai co-encadré depuis mon entrée au CNRS voilà déjà 25 ans… L'ensemble de mes travaux ont été valorisés entre autre sous la forme de 88 publications, 2 ouvrages et 114 communications dans des conférences internationales.

Perspectives de recherche

Mes perspectives de recherche pour les années à venir concernent uniquement les verres d'oxydes, de leur élaboration et réactivité à l'état fondu à leurs propriétés (cristallisation, durabilité chimique…) en passant bien sûr par l'étude de leur structure, indispensable pour comprendre leurs propriétés particulières. Du fait de mon appartenance à l'équipe PCMTH en forte interaction avec le C2RMF, une part importante des différents sujets que j'envisage d'aborder à court et moyen terme concerne les matériaux vitreux du patrimoine, que ce soit sous forme bidimensionnelle apposée à la surface de céramiques (glaçures) ou sous forme d'objets en verre, voire même de poudres. En parallèle à ces activités, je souhaite entretenir mes compétences dans le domaine de la structure et de la cristallisation des verres hors patrimoine, que ce soit sur des systèmes chimiques d'intérêt plutôt fondamental (comme les verres très riches en terres rares ou les silicates et borates alcalins) ou sur des verres plus complexes d'intérêt industriel (comme les verres de confinement pour déchets nucléaires ou les vitrocéramiques industrielles). Certains des sujets abordés sont complètement nouveaux alors que d'autres constituent la suite d'études déjà en cours.
Les différents sujets d'étude que j'envisage d'aborder à court et moyen terme se divisent en 3 axes. Le premier de ces axes concerne l'aspect structure-propriétés des verres et particulièrement les phénomènes et mécanismes d'incorporation d'éléments colorants (métaux de transition) et de cations à force de champ élevée pouvant conduire à des phénomènes de clustérisation, de démixtion ou de cristallisation. Cet axe de recherche touche aussi bien des matériaux vitreux d'intérêt patrimonial, comme les glaçures (Renaissance, Néolithique), que de nouveaux verres destinés à immobiliser des déchets nucléaires provenant du démantèlement d'anciennes installations ou des vitrocéramiques industrielles (suivi des processus d'organisation à l'échelle atomique notamment). Dans les études sur les glaçures, on cherchera notamment à apporter de nouveaux éléments permettant de remonter aux méthodes d'élaboration mises en œuvre suivant les époques et les lieux de fabrication. Pour les verres nucléaires, on se focalisera entre autre sur l'effet de leur composition sur les phases cristallines susceptibles de se former (molybdates, phosphates, zirconates) et leur capacité à accueillir les radionucléides (césium en particulier). Le second axe de recherche a trait aux phénomènes d'interaction des verres avec leur environnement à température proche de l'ambiante. Il concerne les problèmes importants d'altération atmosphérique rencontrés par certaines compositions de verres du patrimoine dus à l'humidité et aux gaz polluants dans les musées notamment et la recherche de solution de protection à l'aide d'un dépôt de surface. Ce deuxième axe traitera également d'un sujet très peu abordé dans la littérature relatif à l'utilisation de verre finement broyé dispersé dans la matière picturale de certains tableaux et sculptures polychromes. De nombreuses questions se posent sur l'intérêt de cet ajout de poudre de verre auxquelles ont tentera de répondre (effet sur les caractéristiques physicochimiques du mélange avant application, effet sur la siccativité du mélange après application, effet de la composition du verre sur les caractéristiques du mélange, existence ou non d'interactions

chimiques entre les particules de verre et la matière picturale). Quant au troisième axe de recherche, il a trait à la réactivité à haute température des verres en fusion (liquides silicatés fondus ou surfondus) avec des matériaux cristallisés. Il concernera essentiellement les phénomènes de dissolution, inter-diffusion et éventuellement cristallisation, susceptibles de se produire entre un mélange glaçurant en fusion et une pâte céramique sous-jacente (glaçures de la Renaissance).

ANNEXE

TIRÉS Á PART

DE QUELQUES PUBLICATIONS