

N° d'ordre : 11-03

THESE

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Limoges

discipline : **Chimie - Chimie Physique**

spécialité : **Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

par

Lionel CAMPAYO

Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés

Soutenue le 15 avril 2003 devant la commission d'examen

<i>Président</i>	J.F. BAUMARD	E.N.S.C.I., Limoges
<i>Rapporteurs</i>	P. BOCH M. CURNIL	E.S.P.C.I., Paris E.N.S.M., Saint-Etienne
<i>Examineurs</i>	D. BERNACHE-ASSOLLANT F. AUDUBERT E. CHAMPION N. DACHEUX D. WARIN	S.P.C.T.S., Université de Limoges C.E.A. Cadarache S.P.C.T.S., Université de Limoges I.N.P.O., Orsay C.E.A. Saclay

A mes parents

Le moment est donc enfin arrivé. Trois années de gestation auront été nécessaires. Se penchant sur son manuscrit, le thésard opine de la tête et jauge le nouveau né :

"- Tout est rassemblé là !"

"Tout", ..., pas si sûr. En effet, les mots traduisent mal les échanges et les contributions qui ont conduit à cette naissance. Quelques lignes liminaires, c'est finalement peu pour évoquer toutes ces personnes à qui l'on doit tant et qui ont rendu cela possible. Bien sûr, il y a tout ceux qui ont accompagné le travail depuis les premières contractions jusqu'au terme, mais il y en a aussi, plus discrets, qui, par leurs encouragements ont permis ce résultat. C'est pour cela qu'à l'heure où je me retourne sur ce passé récent, je prie toutes ces personnes de m'excuser de n'être que citées.

A Monsieur C. GUY qui dirige le Laboratoire de Chimie du Conditionnement (CEA Cadarache), j'adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli dans son équipe tout le long de ces recherches.

Merci à Monsieur le Professeur J.F. BAUMART qui a accepté la présidence de ce jury et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Je suis très heureux de l'honneur qu'il a bien voulu me faire.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur D. BERNACHE-ASSOLLANT qui, en dépit de l'éloignement géographique entre Limoges et Cadarache, a eu un investissement personnel conséquent dans la construction de cette démarche. Je lui sais gré de ses précieux conseils ainsi que de la confiance qu'il m'a accordée en encadrant cette thèse. J'associe à ces remerciements Mme F. AUDUBERT, docteur, qui m'a apporté au quotidien toute son expérience. Je lui suis redevable pour sa disponibilité, son soutien indéfectible et la liberté qu'elle m'a autorisée dans la conduite de ce travail. Tout ceci n'aurait pas été possible sans nos échanges constants.

Merci également à Monsieur le Professeur P. BOCH et à Monsieur M COURNIL, directeur de recherches, d'avoir accepté d'être rapporteurs pour juger ce manuscrit. Qu'ils reçoivent ma profonde gratitude pour leurs remarques avisées.

Que MM. E. CHAMPION, maître de conférences, N. DACHEUX, maître de conférences et D. WARIN, chargé d'affaire CEA, trouvent ici l'expression de l'honneur qu'ils me font en étant examinateurs de ce travail.

Ces remerciements seraient incomplets sans évoquer la sympathie et le soutien de toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces années :

- Le gang du 307 : Fabienne (alias la grande Fafa : "Où est passé la confiture de mûre ?"), Jean-Eric (To beer or not to beer : "Je t'assure, j'ai vu Salma Hayek à Plan de Campagne, hier ! ... en DVD (sic !)", Chantal ("Ils sont où les Moncherry ?" ; réponse de JEL : "Dans le maxaleur !"), , Marjorie ("C'est bizarre, je trouve pas la référence du téléphone audio-greffé dans le catalogue du magasin"), Thierry ("Allô, secrétariat de M. Ravel :*

c'est pour la plongée en Mer Rouge ?"), Armand (alias le Géo Trouvetout du four presse), Hélène (Gag : "Lionel, je suis en limite de détection pour le césium !"), Joëlle.

- *Les "bétonneux" du 332 : Céline ("Ils ont encore changé la compo du déchet ..., passez-moi mon jus d'orange pour noyer mon chagrin"), Marielle ("Une petite forêt noire pour la route ou une gaufre au nutella ?"), Laurent, Olivier, Catherine, Agnès.*
- *Les thésards, post-doc, quels qu'aient été nos lieux de rencontre : Eric, Muriel, Shirley, Sandrine, Damien, Claire, Pierre-Henry, Thierry, Jérôme, Joël, Pascal, ...*
- *Tous les autres, de Cadarache et d'ailleurs : Alex, Claudine, Jean-Claude, Gigi, Thibault, Christelle, Quentin, Marc, Colette, Patrick, Carole, Michel, Stéphanie, Pierre, Amandine, Bertrand, Laurent, ... Cette liste ne se veut pas exhaustive. Que ceux que j'oublie veuille bien me pardonner.*

J'aurai enfin une dernière pensée pour Bernadette VERNET qui nous a quittés trop tôt mais qui aura marqué la vie du laboratoire par sa gentillesse.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	5
Introduction	10
Partie I : Les déchets nucléaires et le césium dans le cycle du combustible.....	12
Chapitre 1 : Généralités sur les déchets nucléaires	13
1. Définition et classification des déchets nucléaires	13
1.1 Définition	13
1.2 Classification.....	13
2 La gestion des déchets nucléaires.....	15
2.1 La gestion actuelle des déchets nucléaires	15
2.1.1 Nature des déchets et mode de gestion.....	15
2.1.2 Le cas particulier des déchets de haute activité.....	16
2.1.3 La gestion des déchets : nécessité d'une vision à long terme	17
2.2 Les recherches initiées suite à la loi du 31 décembre 91 : une stratégie de gestion des déchets à vie longue et de haute activité.....	18
2.2.1 Cadre législatif	18
2.2.2 La séparation poussée.....	18
2.2.3 La transmutation.....	19
2.2.4 Le conditionnement.....	20
2.2.5 Qu'est ce qu'un colis de déchets?	24
2.2.6 L'entreposage	24
2.2.7 Le stockage.....	25
Chapitre 2 : Le césium et le cycle du combustible.....	27
1 Généralités.....	27
1.1 Carte d'identité.....	27
1.2 Flux générés	27
1.3 Pouvoir thermogène	28
1.4 Radiotoxicité	29
1.5 La solution actuelle : le conditionnement dans les verres	30
2 Extraction du césium des solutions de produits de fission.....	31

3 La transmutation du césium	33
Chapitre 3 : Conditionnement du césium	35
1. La problématique.....	35
2. Caractéristiques d'une matrice de conditionnement pour le césium	36
3. Les matrices minérales	37
3.1 Les aluminosilicates	37
3.2 Les zirconosilicates de césium : $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	39
3.3 Les aluminotitanates de césium : la hollandite.....	39
3.4 Les phosphates de zirconium de type NZP	40
3.5 Les apatites	41
Bibliographie - Partie I.....	42
Partie II : Conditionnement du césium dans les apatites.....	53
Chapitre 4 : Le choix des apatites	54
1. Généralités sur les apatites	54
2 Propriétés des apatites	55
2.1 Stabilité en température.....	56
2.2 Stabilité en milieu neutre ou alcalin.....	56
2.3 Stabilité sous rayonnements radioactifs	56
3. Incorporation du césium dans la maille des apatites : revue bibliographique.....	57
Chapitre 5 : Incorporation du césium dans les apatites : synthèse à partir d'une "fluorapatite lacunaire" obtenue par voie sèche	59
1 Protocole opératoire	59
2 Synthèse des précurseurs.....	59
2.1 Réactions bilans.....	59
2.2 Suivi des réactions de synthèse des précurseurs par ATG	60
2.3 Suivi par DRX de l'évolution des précurseurs en fonction de la température.....	62
2.3.1 Evolution thermique de Pr-Ca-Brith10	62
2.3.2 Caractérisation des précurseurs par DRX	64
3. Synthèse des poudres d'apatites au césium	66
3.1 Analyse de la réactivité par ATG	67
3.2 Analyse des produits de réaction.....	69
3.3 Microanalyse	75
4 Bilan	85
Chapitre 6 : Incorporation du césium dans les apatites : nouveaux modes de synthèse	87

1 Synthèse à partir d'un précurseur monophasé lacunaire.....	87
1.1 Synthèse du précurseur.....	87
1.2 Etude de la réactivité avec le carbonate de césium	89
1.3 Evolution en fonction de la température	91
1.4 Observation au microscope électronique à balayage et analyse EDX	93
2 Synthèse à partir d'un phosphate de césium	94
2.1 Synthèse des réactifs	94
2.2 Etude de la réactivité des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr)	96
2.3 Evolution en fonction de la température	96
2.4 Microanalyse EDX.....	98
3 Synthèse à partir de métaphosphate de césium	100
3.1 Réactifs.....	101
3.2 Etude de la réactivité	101
3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	102
3.4 Microanalyse par EDX.....	103
Chapitre 7 : Durabilité d'une apatite au césium et bilan général.....	106
1 Frittage de la poudre Ca-Brith10.....	106
1.1 Effets de la température.....	106
1.2 Broyage	107
1.3 Détermination des conditions opératoires de frittage.....	107
1.4 Frittage sous charge.....	108
2 Lixiviation de la pastille obtenue par frittage sous charge	110
3 Bilan général de l'introduction du césium dans les structures apatitiques	114
Bibliographie - Partie II.....	117
Partie III : Conditionnement du césium dans les rhabdophanes	120
Chapitre 8 : La structure.....	121
1 Formule et définition.....	121
2. Structure des rhabdophanes $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$	122
3 Synthèse et propriétés des rhabdophanes	124
Chapitre 9 : Les rhabdophanes au césium : synthèse et durabilité chimique.....	126
1. Synthèse des rhabdophanes par voie sèche	126
1.1 Analyse thermogravimétrique	127
1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	130

1.3	Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	137
1.4	Observation au microscope électronique à balayage des agglomérats de poudres	138
2	Vers un mécanisme réactionnel pour CsCaNd(PO ₄) ₂ , CsCaLa(PO ₄) ₂ et KCaNd(PO ₄) ₂	141
2.1	Observation au microscope électronique à balayage du cœur des agglomérats...	141
2.2	Identification des phases annexes : zone intermédiaire des agglomérats.....	145
2.2.1	Remarques préliminaires.....	145
2.2.2	La phase (Cs, Ca, P, O)	146
2.2.2.1	CsCaPO ₄	146
2.2.2.2	Présence de CsCaPO ₄ dans les rhabdophanes de composition CsCaNd(PO ₄) ₂ et CsCaLa(PO ₄) ₂	152
2.2.3	La phase (Ca, P, O)	155
2.3	Analyse par ATD/ATG/SM	157
2.4	Mécanisme de formation de CsCaNd(PO ₄) ₂	158
3	Comportement au frittage et durabilité chimique d'une rhabdophane de formule CsCaNd(PO ₄) ₂ : premiers résultats	161
3.1	Comportement au frittage.....	161
3.2	Altérabilité d'une pastille frittée	163
3.2.1	A partir d'une poudre de départ non lavée.....	163
3.2.2	A partir d'une poudre de départ lavée.....	163
3.2.2.1	Lavage de la poudre et caractérisation	163
3.2.2.2	Altérabilité d'un monolithe obtenu à partir d'une poudre lavée	166
4	Bilan	169
Chapitre 10 : Vers une formulation de référence pour le conditionnement du césium. Essais d'optimisation du protocole de synthèse.....		170
1	Etude de la solution solide K _(1-x) Cs _x CaNd(PO ₄) ₂ (0 ≤ x ≤ 0,33).....	170
1.1	Etude ATG	171
1.2	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	171
1.3	Observation au microscope électronique à balayage, analyse EDX	173
2	Essais d'optimisation des paramètres de synthèse.....	175
2.1	Le choix des paramètres	175
2.2	Cycles de calcination – broyage.....	176
2.2.1	Etude préliminaire	176

2.2.2 Comportement au frittage.....	177
2.2.3 Comportement à l'altération.	179
2.3 Les synthèses à partir de $K_{(1-x)}Cs_xCaPO_4$ et $NdPO_4$	181
2.3.1 Préparation des réactifs	181
2.3.2 Conditions de synthèse des pastilles	183
2.3.3 Comportement à l'altération	185
2.4 Synthèse de $CsCaNd(PO_4)_2$ par calcination d'un gel	188
3 Bilan	191
Bibliographie - Partie III	192
Conclusion générale	194
INDEX DES FIGURES	196
INDEX DES TABLEAUX	204
Annexe 1	208
Annexe 2	211
Annexe 3	214
Annexe 4	217
Annexe 5 :	219

Introduction

Toute activité industrielle génère des déchets dont le mode de gestion est étroitement lié à leur nature. En raison des propriétés particulières des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, un cadre législatif a été instauré en France pour pouvoir proposer des solutions de traitement optimales de ces matières pour l'horizon 2006. Les articles L-542.1 et suivants du code de l'environnement définissent ainsi les axes de recherche prospectés.

La transmutation après séparation poussée des différents noyaux présents dans les solutions de digestion des combustibles usés en isotopes stables ou à vie courte est en particulier l'une des voies envisagée pour réduire la nocivité des déchets. Cependant tous les éléments ne se prêtent pas à l'heure actuelle à une telle transmutation. C'est notamment le cas du césium. Une solution alternative considère donc la possibilité d'immobiliser le radionucléide dans une matrice de conditionnement adaptée à ses spécificités. Ce procédé permet en outre de bénéficier des travaux réalisés par ailleurs dans le cadre de la séparation poussée pour extraire sélectivement le césium des solutions nitriques par des macrocycles appelés calixarènes.

Une matrice de conditionnement du césium doit permettre d'assurer in fine un confinement durable de l'ensemble des isotopes 133 à 137. En effet, le bilan isotopique en césium comprend, outre 42,3% d'isotope 133, stable, 42,6% d'isotope 137 à haut pouvoir thermogène et 13,7% d'isotope 135 de période radioactive supérieure à 2 millions d'années, pour un combustible UOX2 enrichi initialement à 3,7% en ^{235}U avec taux de combustion de 45GWj/t, refroidi 6 mois en sortie de réacteur et retraité après entreposage de quatre ans. Ces caractéristiques définissent donc une partie du cahier des charges de la matrice hôte. Celle-ci devra pouvoir supporter une élévation de température importante au cours des premières années du stockage en couches géologiques profondes et demeurer confinante sur plusieurs milliers d'années. L'affinité marquée du césium pour les vecteurs de dissémination tels que l'eau impose également une grande durabilité chimique du matériau. Enfin, la tenue sous irradiation ou la prise en compte de la filiation radioactive sont autant de paramètres qui entrent en ligne de compte dans la mise au point de la formulation.

Certaines données permettent d'identifier des familles de matériaux qui répondent à ces spécifications. Ainsi, l'étude des minéraux du site d'Oklo (Gabon) a démontré que certains phosphates de calcium, dénommés apatites, ont incorporé des quantités significatives de radioéléments au cours de réactions nucléaires datant de deux milliards d'années. La pérennité de ces analogues naturels sur des échelles de temps géologiques étant acquise, la potentialité de phosphates d'alcalino-terreux synthétiques a été investiguée au cours de ce travail pour un conditionnement dédié du césium.

Après avoir rappelé dans la première partie quelques généralités sur les déchets nucléaires et sur le césium dans le cycle du combustible, nous décrirons dans la seconde partie les essais d'insertion de cet élément dans une matrice apatitique. Les apatites sont des phases de formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_2\text{Y}_2$ où Me est généralement un cation divalent, XO_4 un groupement trivalent et Y un anion monovalent. Moyennant une compensation de charge appropriée, le césium peut être partiellement substitué au cation divalent Me. Les différentes formulations étudiées seront donc présentées avec l'objectif d'obtenir un matériau homogène et une phase hôte unique pour le césium. Une caractérisation sera entreprise afin de statuer sur les paramètres qui influencent la distribution de l'élément dans le solide. Dans la troisième

partie, nous aborderons une autre famille de phosphates connue sous le nom de rhabdophanes. La formule générale des rhabdophanes s'écrit $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ où Me^{I} est un alcalin de rayon ionique supérieur ou égal à celui du potassium, Me^{II} un alcalino-terreux, calcium ou strontium, Me^{III} une terre rare trivalente et XO_4 un groupement anionique trivalent. Cette partie développe la compréhension du mécanisme de synthèse de ces matériaux, la mise au point d'une formulation de référence contenant 10% en masse de césium ainsi que la détermination de la résistance de ces phases à l'altération aqueuse. Un soin particulier a été apporté à la mise en évidence des facteurs qui permettent de limiter la proportion de phases secondaires non désirées dans le milieu. Enfin, la pertinence du conditionnement du césium dans les apatites ou les rhabdophanes sera discutée.

Partie I : Les déchets nucléaires et le césium dans le cycle du combustible

Chapitre 1 : Généralités sur les déchets nucléaires

1. Définition et classification des déchets nucléaires

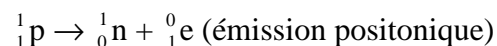
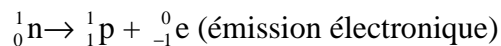
1.1 Définition

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considérée comme déchet radioactif, "toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle" [IAE 89]. Certains radionucléides présents dans ces déchets peuvent être revalorisés dans le cycle du combustible. C'est en particulier le cas de l'uranium et du plutonium qui sont séparés des autres radioéléments par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction, [BOU 96]) pour être réutilisés en tant que combustible.

1.2 Classification

Les critères de classification des déchets nucléaires sont déterminés par un certain nombre de leurs caractéristiques. Celles-ci peuvent se résumer de la façon suivante :

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



Les noyaux dont le nombre de neutrons est supérieur à celui de leur isotope stable auront donc tendance à adopter le premier mode de désintégration tandis que l'émission positonique sera associée à un nombre de neutrons faible.

- L'émission neutronique est mise en jeu lors des réactions de fission. Appliquée au cas des noyaux d'uranium 235, elle est à la base de la production actuelle d'électricité d'origine nucléaire [GUE 82].
- L'émission γ est une onde électromagnétique énergétique. Elle traduit le retour à l'état fondamental des noyaux fils.

- L'émission thermique représente l'énergie calorifique libérée par la réaction.

Ces caractéristiques permettent un classement des déchets en plusieurs catégories. Le critère retenu comme pertinent par l'Autorité de sûreté nucléaire à cet effet est l'activité du déchet [NIE 95].

Le tableau 1.1 donne ainsi une représentation de la classification des déchets en fonction de l'activité.

Type de déchet	Activité	Type d'émission	Sources	Volume à l'horizon 2020 (France)
Très faible activité (TFA)	< 100 Bq/g	β, γ	Démantèlement des installations nucléaires	Entre 10^6 et 2.10^6 m ³
	< 10 Bq/g	α		
Faible activité (FA)	< 3700 Bq/g	Principalement : β, γ (de période inférieure à 30 ans) + quelques isotopes émetteurs α ou à vie longue d'activité inférieure à 3700 Bq/g au bout de 300 ans	Installations nucléaires : gants, résines,...	500 000 m ³
Moyenne activité (MA)	> 3700 Bq/g	α, β, γ	Usines du cycle du combustible (fabrication, retraitement), centres de recherche	60 000 m ³
Haute activité (HA)	Entre 10^{10} et 10^{13} Bq par litre de vitrifiat	α, β, γ	Solutions de produits de fission et d'activation issues du retraitement du combustible utilisé	5 000 m ³

Tableau 1.1 : Classification des déchets nucléaires (d'après [CLE 02])

Un déchet contenant plusieurs éléments radioactifs possède, à un temps donné, une activité unique mais pas de période radioactive (qui est définie pour un radionucléide donné). Ainsi, il existe en France une autre classification très utilisée qui repose à la fois sur l'activité et la période des radionucléides contenus dans le déchet. Elle distingue trois catégories de déchets :

- Les déchets A représentent les déchets de faible activité contenant des radioéléments de période inférieure à 31 ans. Au terme d'une surveillance de 300 ans (10 périodes radioactives), leur activité aura donc diminué d'un facteur 2^{10} , soit un niveau proche de la radioactivité naturelle. Ce sont des déchets stockables sur des sites de surface, tel le centre de stockage de l'Aube géré par l'ANDRA.
- Les déchets C représentent les déchets de haute activité constitués des solutions de produits de fission et d'activation issues du retraitement des combustibles usés. Bien qu'ils ne représentent que seulement 1% des quantités produites, ils concentrent près de 97% de la radioactivité totale. Ils sont actuellement vitrifiés et font l'objet d'un entreposage temporaire.
- Les déchets B sont des déchets de faible et moyenne activité et qui contiennent des quantités significatives de RN à vie longue et qui ne peuvent, de ce fait, être stockés sur des sites de surface.

En France, chaque année, la production de déchets nucléaires atteint 1 kg/hab [TEI 88]. La figure 1.1 donne la répartition de ces déchets.

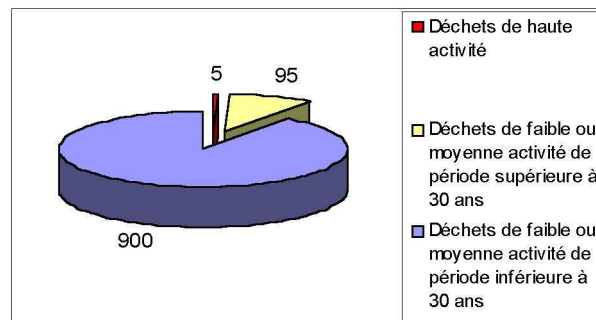


Figure 1.1 : Répartition des déchets nucléaires (en grammes) ramenée à une année et pour un habitant [COG 02]

2 La gestion des déchets nucléaires

2.1 La gestion actuelle des déchets nucléaires

La stratégie de gestion des déchets nucléaires dépend de la nature de ces déchets. Cet aspect inclut aussi bien leur nature physique (solide ou liquide) que l'inventaire des radionucléides qu'ils contiennent (activité, période, pouvoir thermogène,...).

2.1.1 Nature des déchets et mode de gestion

Les déchets solides sont constitués de matériaux incinérables, comme les accessoires de protection, les pièces métalliques contenant des produits d'activation (induits par une source externe comme la présence des éléments combustibles à proximité immédiate) et de déchets technologiques (câbles, appareillages divers,...). Lorsque l'activité, la nature et la concentration en radioéléments le permettent, ils sont enrobés à l'aide de liants hydrauliques

comme les bétons et les ciments. Ces liants sont d'une grande facilité de mise en œuvre et possèdent de bonnes propriétés mécaniques associées à de faibles coûts de production. Selon les cas, ces déchets peuvent également être compactés ou incinérés.

Les déchets liquides, quant à eux, peuvent provenir des stations de traitement des effluents liquides des centres de recherche et des laboratoires, mais également des différentes opérations du cycle du combustible. Les boues issues des stations de traitement des effluents liquides sont par exemple immobilisées dans des matrices cimentaires [CAU 00] [LEW 93] ou bitumineuses [MAS 00]. Les déchets liquides comprennent aussi les solutions de haute activité issues de la digestion du combustible usé par des solutions d'acide nitrique à chaud dans le procédé PUREX. Les solutions de produits de fission et d'actinides mineurs générées, qui sont considérées à l'heure actuelle comme les déchets ultimes du cycle du combustible, sont conditionnées sous la forme de verres borosilicatés aux performances éprouvées [JOU 97]. Ce dernier point va être plus particulièrement développé dans le paragraphe suivant.

2.1.2 Le cas particulier des déchets de haute activité

Actuellement, en France, le verre borosilicaté de type R7T7 est la seule matrice développée à l'échelle industrielle pour les solutions de produits de fission et d'activation de haute activité (déchets C). Le procédé de vitrification mis en œuvre dans les ateliers R7 et T7 des usines de La Hague en 1989 et 1992 constitue la solution de référence pour le conditionnement des déchets ultimes issus du cycle du combustible [MOY 97] [DEV 94]. De par sa structure désordonnée, le verre a le pouvoir d'incorporer la diversité des radionucléides par l'établissement de liaisons chimiques avec la matrice borosilicatée. Le tableau 1.2 donne la composition de la matrice à la base du verre R7T7.

Oxyde	% (masse)	Oxyde	% (masse)
SiO ₂	45,48	MnO ₂	0,72
Al ₂ O ₃	4,91	CoO	0,12
B ₂ O ₃	14,02	Ag ₂ O	0,03
Na ₂ O	9,86	CdO	0,03
CaO	4,04	SnO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	2,91	Sb ₂ O ₃	0,01
NiO	0,74	TeO	0,23
Cr ₂ O ₃	0,51	Cs ₂ O	1,42
P ₂ O ₅	0,28	BaO	0,6
ZrO ₂	2,65	La ₂ O ₃	0,9
Li ₂ O	1,98	Ce ₂ O ₃	0,93
ZnO	2,50	Pr ₂ O ₃	0,44
SrO	0,33	Nd ₂ O ₃	1,59
Y ₂ O ₃	0,20	UO ₂	0,52
MoO ₃	1,70	ThO ₂	0,33

Tableau 1.2 : Composition de la matrice de base du verre R7T7 (d'après [GIN 94])

Le procédé actuel est découpé en deux étapes :

- la formation d'un calcinat par évaporation et calcination des solutions de produits de fission dans un tube tournant chauffé par un four à résistances

- l'ajout d'une fritte de verre puis la fusion de l'ensemble à environ 1150°C par contact avec les parois d'un pot métallique, ou creuset.

Il s'agit d'un procédé continu qui correspond à une alimentation en solution de produits de fission de 60 L/h pour un débit de production de verre de 25 kg/h. Des coulées de 200 kg sont ainsi effectuées toutes les 8 heures dans un conteneur qui peut accueillir deux coulées. La quantité, en poids d'oxydes, de produits de fission incorporés est comprise entre 12 et 18% et varie en fonction de la constitution du déchet [CLE 02].

La durabilité des verres obtenus est estimée par des tests normalisés de lixiviation, généralement réalisés à 90°C, en faisant varier des paramètres tels que le pH, le rapport surface exposée sur volume ou la concentration en certains éléments du fluide utilisé comme lixiviant [GRAN 85] [ADV 91]. Après immersion, lors des premiers instants, on observe le relâchement préférentiel des éléments alcalins sur une faible épaisseur de matrice. Pendant cette phase, on dit que le verre se dissout à la vitesse V_0 qui représente la vitesse maximale d'altération. Cette valeur dépend des conditions du test et de la composition du verre. En milieu fermé (mode statique), après un régime de transition, on met ensuite en évidence un ralentissement de la vitesse de dissolution en raison de conditions de saturation (figure 1.2).

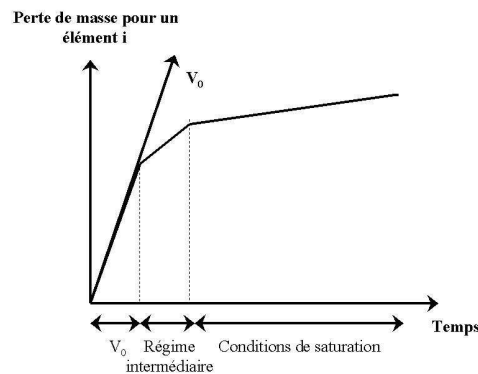


Figure 1.2 : Profil de la vitesse d'altération lors d'un test de lixiviation en mode statique à 90°C d'un verre du type R7T7

Cette chute de la vitesse a été interprétée par l'inhibition de la diffusion en raison de la formation d'un gel de différents éléments reprecipités en surface du verre (silice, aluminium, zirconium,...). Cette barrière de diffusion ajoute à la durabilité intrinsèque de la matrice [CRO 87] [VER 92]. Pour un verre R7T7, la vitesse d'altération, à 90°C et à pH neutre, varie de 0,5 $\mu\text{m}/\text{j}$ pour le régime correspondant à V_0 à moins de 0,1 nm/j lors de la saturation.

2.1.3 La gestion des déchets : nécessité d'une vision à long terme

Quelle que soit la nature du déchet (A, B ou C), la première étape, après entreposage intermédiaire éventuel, consiste en la stabilisation du déchet sous une forme qui assure la non-dispersion des radionucléides vers la biosphère. Disposés dans des conteneurs, les déchets ainsi conditionnés sous forme de colis sont alors destinés au stockage (déchets A) ou à l'entreposage (déchets B ou C).

Pour les déchets de catégorie A, après une surveillance de 300 ans, la radioactivité aura décréu d'un facteur supérieur à 1000.

Les déchets B ou C contiennent des isotopes à vie longue qui sont définis comme des radionucléides possédant une période radioactive supérieure à 30 ans. Certains d'entre eux, comme ^{237}Np , ^{93}Zr , ^{107}Pd , ^{129}I et ^{135}Cs ont une période dépassant un million d'années [LID 92]. Leur radiotoxicité perdurera donc sur plusieurs siècles. Ces déchets subissent par conséquent et en l'état un traitement particulier apte à assurer un confinement pérenne sur une échéance de temps de cet ordre (confinement par vitrification, ...).

Cependant, une politique complémentaire de gestion visant à réduire la quantité et la nocivité des déchets permettrait de diminuer considérablement les volumes à stocker et leur impact sur l'environnement.

La mise en place d'une stratégie de gestion des déchets nucléaires nécessite dans tous les cas une vision à long terme liée à la nature spécifique de ces derniers. Les éléments de réflexion d'une telle politique ont été rassemblés dans une loi votée à l'assemblée nationale le 30 décembre 1991 [LOI 92]. Celle-ci impose en particulier un moratoire de 15 ans permettant de mener à bien les recherches. La potentialité des différentes solutions envisagées doit être évaluée à l'horizon 2006 par le Parlement.

2.2 Les recherches initiées suite à la loi du 31 décembre 91 : une stratégie de gestion des déchets à vie longue et de haute activité

2.2.1 Cadre législatif

Comme toute industrie, l'industrie nucléaire est confrontée à la gestion des déchets qu'elle produit. Les articles L-542.1 et suivants du code de l'environnement définissent le cadre législatif de cette gestion [COD 03]. Ils reprennent les éléments préalablement définis dans la loi du 31 décembre 1991. Trois axes de recherche ont ainsi été définis :

- La recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets
- L'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains
- L'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée des déchets radioactifs à vie longue et de haute activité

Les premier et troisième axes sont sous la responsabilité du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) tandis que le pilotage du deuxième axe a été confié à l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA).

2.2.2 La séparation poussée

Le plutonium est le principal élément contribuant à l'inventaire radiotoxique, suivi par les actinides mineurs et les produits de fission. Ce constat est à nuancer en fonction de la mobilité de ces éléments dans la géosphère. En effet, certains produits de fission, comme l'iode ou le césium, plus mobiles que les actinides, sont susceptibles d'avoir un impact plus important sur l'environnement [JAC 87].

La répartition des différents radionucléides dans le combustible utilisé s'établit comme suit : pour 500 kg d'uranium initialement contenus, le combustible est constitué, après utilisation, de 475 kg d'uranium résiduel, 5 kg de plutonium, 20 kg de produits de fission et moins de 500 g d'actinides mineurs [CLE 02].

Le schéma de référence de séparation de ces radionucléides est présenté sur la figure 1.3.

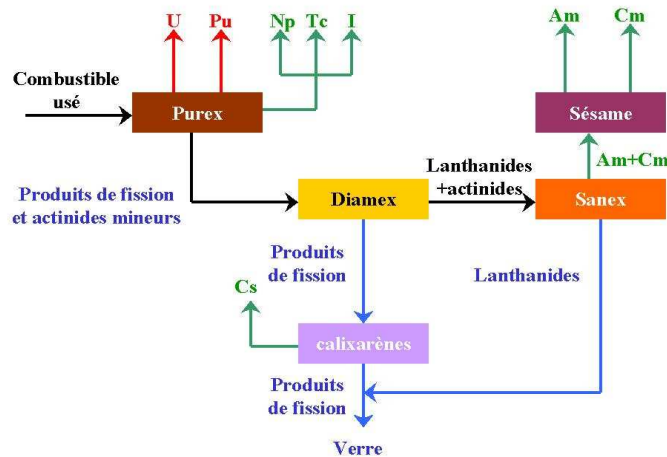


Figure 1.3 : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue [CLE 02]

Il s'appuie sur la maturité industrielle du procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) qui permet déjà la séparation de l'uranium et du plutonium [BOU 96]. Des filtres permettent ensuite d'isoler l'iode gazeux par précipitation d'un composé insoluble (rendement de l'ordre de 99%) [MAD 95]. Il est également possible de tirer profit des capacités extractantes du tributylphosphate pour récupérer le neptunium et le technétium [UCH 96] [UCH 98a] [UCH 98b]. L'ajout d'étapes en aval permet ensuite de séparer les autres principaux éléments radiotoxiques.

La séparation actinide/lanthanide, du fait de propriétés chimiques très semblables, nécessite la succession de trois étapes : leur isolement non sélectif des produits de fission par des molécules de la famille des diamides dans le procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction) (rendement supérieur à 99,9%) [MALa 00] [MALb 00], puis celui de l'américium et du curium par différentes molécules azotées polydentées dans le procédé SANEX (Selective ActiNides EXtraction) [HIL 00] [RAT 00] et enfin la séparation de ces éléments par le procédé SESAME (Selective Extraction and Separation of Americium by Means of Electrolysis) [ADN 98] [DON 98]. Le rendement d'extraction équivaut à 99,1% pour l'américium et à 97,5% pour le curium.

La séparation du césium par les calixarènes sera développée dans le chapitre 2.

Selon ce scénario, au terme de l'étape de séparation poussée, les différents éléments radiotoxiques ont pu être isolés. Leur gestion ultime vise à réduire leur nocivité en les transmutant en des éléments à vie plus courte ou non-radioactifs ou en les confinant dans des matrices spécifiques.

2.2.3 La transmutation

La transmutation consiste à modifier les noyaux de certains isotopes pour les transformer en corps stables ou à durée de vie plus courte. Trois solutions ont été envisagées pour aboutir à ce résultat : la transmutation photonique, la transmutation protonique et la transmutation neutronique.

Ne possédant pas de charge électrique, les neutrons, par des phénomènes de capture et fission apparaissent comme les meilleurs candidats pour réaliser la transmutation des radionucléides [KON 00]. Produits au cœur des réacteurs nucléaires, ils présentent en outre l'avantage de pouvoir utiliser le parc déjà existant ou à venir. L'efficacité de la transmutation dépend des sections efficaces neutroniques de capture et de fission, exprimées en barns (b), qui sont fonction du spectre neutronique (flux, énergie,...) [YON 02]. La tâche est d'autant plus complexe que ces sections varient d'un élément à l'autre mais également, pour un même élément, d'un isotope à l'autre.

La figure 1.4 présente, à titre d'illustration, le schéma de principe de la transmutation du technétium 99 de période égale à 210 000 ans en technétium 100 de période égale à 15,8 secondes.

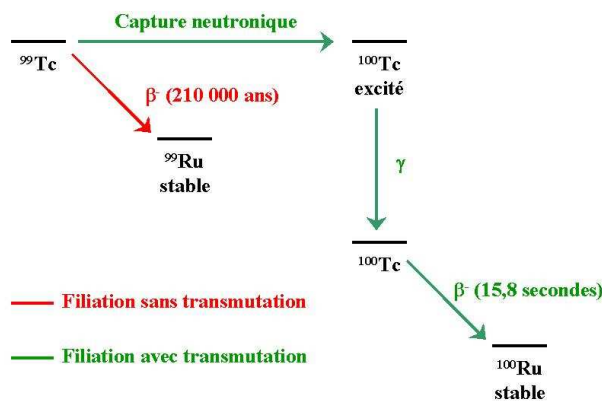


Figure 1.4 : Schéma de principe de la transmutation du technétium 99 (d'après [CLE 02])

Cette démarche implique d'anticiper l'impact de la transmutation lors de l'établissement des programmes de construction des nouveaux réacteurs. En effet, le bilan neutronique nécessaire au fonctionnement du réacteur est modifié par la capture de certains neutrons pour les réactions de transmutation. De plus, le spectre neutronique d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) du parc électronucléaire actuel diffère de celui d'un Réacteur à Neutrons Rapides (RNR) du type Superphénix, induisant des efficacités de transmutation différentes pour un élément donné.

2.2.4 Le conditionnement

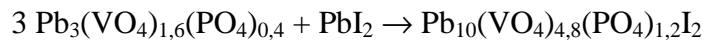
L'objectif d'une matrice de conditionnement est de garantir le confinement durable des radionucléides. Elle doit donc répondre à un certain nombre de spécificités déterminées, en partie, par les propriétés des isotopes à immobiliser. En particulier, elle doit présenter une bonne résistance aux dégâts d'irradiation. Ceux-ci correspondent aux ruptures de liaisons chimiques et aux déplacements atomiques créés par la production de noyaux fils, de noyaux d'hélium et de rayonnements lors des désintégrations radioactives. En raison du pouvoir

thermogène de certains isotopes (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{244}Cm) une matrice de conditionnement doit également pouvoir supporter un échauffement important au cours des premières années du stockage. De plus, en cas de contact avec un vecteur de dissémination des radionucléides vers la biosphère, comme l'eau, elle doit présenter une bonne résistance à la lixiviation, c'est-à-dire une grande durabilité chimique.

Sauf précision contraire, les vitesses de dissolution données par la suite sont normées par rapport à la surface spécifique (mesure BET) des échantillons.

- Cas de l'iode

Le flux d'iode généré en France est de l'ordre de 184 kg pour 800 tonnes de combustible retraité par an. La matrice envisagée pour son conditionnement appartient à la famille minérale des apatites (cf. Partie II pour une description de ces structures) [CAR 94] ; elle a pour formule $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$ [AUD 95] [AUD 97]. Cette phase est obtenue par réaction en milieu fermé entre un vanado-phosphate de plomb [ROB 99a] [ROB 99b] [ROB 00] avec de l'iodure de plomb, qui est la forme envisagée du déchet, suivant l'équation bilan :



Le matériau de conditionnement est obtenu par frittage sous charge à 700°C sous 25 MPa à partir d'un cœur de PbI_2 enrobé dans une gangue de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$. La vitesse initiale d'altération de l'iodoapatite à 90°C, basée sur le relâchement en iode, à pH 5,7 (25°C), en milieu fortement renouvelé équivaut à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$ [GUY 02]. Cette vitesse diminue d'un facteur 20 au bout d'un an ($4,4 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$). Le relâchement en iode est alors limité par la diffusion à travers une couche résiduelle de phospho-vanadate de plomb de formule $\text{Pb}_2\text{V}_{1,16}\text{P}_{0,27}\text{O}_{7,66}$.

- Cas des actinides mineurs

Plusieurs matrices sont envisagées pour le confinement des actinides mineurs : la britholite, la monazite, la zirconolite et le Phosphate Di-phosphate de Thorium (PDT).

Britholite

La britholite appartient également à la famille des apatites. L'idée d'utiliser ces matériaux pour le conditionnement des actinides mineurs repose sur l'étude d'analogues naturels dont la pérennité a été démontrée sur des échelles de temps géologiques. Ceux-ci ont été retrouvés dans les zones de réaction fossiles de la région d'Oklo, au Gabon [SER 96], et ont accumulé d'importantes doses de radiations.

Le terme "britholite" désigne des apatites contenant des groupements silicates. La formule de cette matrice s'écrit $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$. Le néodyme y simule la présence d'un actinide mineur comme Am^{3+} ou Cm^{3+} [BOY 97] [BOY 98a] [BOY 98b].

Comme toute matrice destinée au confinement des actinides, celle-ci doit présenter une bonne tenue à l'irradiation. L'importance des déplacements atomiques générés par les noyaux de recul lors des désintégrations α justifie en effet cette contrainte. Pour estimer la résistance à l'irradiation, deux procédés peuvent être mis en œuvre : une auto-irradiation par un dopage en éléments radioactifs ou une irradiation externe par des faisceaux d'ions Pb^{2+} et d'ions hélium He^{2+} qui simulent respectivement l'effet des noyaux de recul et l'émission α . On observe pour la britholite une restauration de la structure cristalline, appelé recuit, même aux basses températures [SOU 01] [CHA 02].

La vitesse initiale d'altération d'une telle matrice, basée sur le relâchement en calcium, à 90°C et un pH initial de 5,7 (25°C), dans des conditions fortement renouvelées est de $10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$

contre 10^{-5} g/(m².j) si le référent est le néodyme [MNC 01]. En système fermé, à 90°C, les données actuelles de lixiviation montrent l'existence d'un état stationnaire pour lequel les concentrations n'évoluent plus. Le mécanisme qui contrôle la dissolution n'est pas encore clairement établi. Cependant, la formation en surface d'une pellicule d'altération constituée de cristaux de rhabdophane (NdPO₄·0,5H₂O) est susceptible d'entraîner une passivation du matériau.

La monazite

Dans le milieu naturel, la monazite (LnPO_4) est l'un des minéraux qui contient le plus d'actinides (couramment 5-13% massiques en ThO_2 et 0,1-2% massiques en UO_2). En dépit des doses ainsi reçues, celle-ci a cependant conservé son état cristallin. Un matériau synthétique de composition $\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{Gd}_{0,10}\text{La}_{0,75}\text{PO}_4$ où le gadolinium, introduit sous forme GdPO_4 , joue le rôle de poison neutronique, a donc été proposé comme simulant pour le confinement des actinides mineurs. Le matériau est obtenu par calcination à 700°C d'un gel précipité à partir des nitrates des différents cations, de carbonate de calcium et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Après broyage, les poudres sont ensuite frittées sous air à 1250°C pendant une nuit [MNC 01]. Des mesures de vitesses de dissolution sur des monazites naturelles [OEL 02] ayant subi 7.10^{19} α/g , âgées de 500.10^6 années, à 70°C et à pH neutre, dénotent une valeur inférieure à 8.10^{-7} $\text{g}/(\text{m}^2.\text{j})$. Cependant, compte tenu du fait que, dans les conditions des essais réalisés, la limite de solubilité des monazites naturelles a été atteinte, il est probable que cette valeur de vitesse est sous-estimée.

La zirconolite

La zirconolite a pour formule générale $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{(3-x)}\text{O}_7$ ($0,8 < x < 1,37$) [GAT 81] [WHI 94] [BAY 89]. Les sites du calcium et du zirconium peuvent accueillir des lanthanides et des actinides tri ou tétravalents. L'électronéutralité est assurée par la substitution de titane IV par des ions Al^{3+} . Un exemple de simulant étudié pour le conditionnement des actinides est décrit par la formule $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$. La zirconolite est l'une des phases constituant le SYNROC (SYNthetic ROck), matériau polyphasé développé par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization).

L'étude d'analogues naturels ayant incorporé du thorium et de l'uranium a montré une bonne résistance à l'altération aqueuse malgré une amorphisation de la structure [LUM 94] [LUM 96] [WIL 96] [LUM 01]. La zirconolite peut être obtenue par un procédé de céramisation par frittage naturel à 1400°C pendant une durée de 4 à 96 heures [VAN 94] [BEG 98] ou de fusion-recristallisation par la méthode du creuset froid à $1700-1800^\circ\text{C}$ [DRE 01] [ROL 01] [STE 96]. La vitesse d'altération initiale à 90°C , basée sur le relâchement en calcium, est de l'ordre de 10^{-2} $\text{g}/(\text{m}^2.\text{j})$ et équivaut à 10^{-6} $\text{g}/(\text{m}^2.\text{j})$ pour le néodyme (le pH a peu d'influence). Après un régime transitoire, les vitesses ne peuvent plus être déterminées en raison des limites de détection des éléments libérés en solution (10^{-6} $\text{g}/(\text{m}^2.\text{j})$ pour le calcium et 10^{-8} $\text{g}/(\text{m}^2.\text{j})$ pour le néodyme) [MNC 01]. La bonne tenue à la lixiviation de ce matériau a été expliquée par la formation en surface d'une pellicule titanifère insoluble de 1 à 10 nm d'épaisseur.

Le PDT

A la différence des matériaux précédents, le PDT ou phosphate di-phosphate de thorium, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, ne possède pas d'analogue naturel. De nombreuses méthodes de synthèse basées sur des voies humides et sèches sont décrites dans la littérature [BEN 96] [BRA 98] [DAC 98a] [DAC 98b]. Dans tous les cas, le rapport Th/PO_4 doit être strictement fixé à 2/3.

Classiquement, des gels obtenus par voie humide sont séchés à 120°C puis calcinés à 1250°C . Des solutions solides incorporant de l'uranium au degré d'oxydation IV (jusqu'à 47,6% en masse), comme pour $\text{ThU}_3\text{P}_6\text{O}_{23}$, du plutonium ou des actinides mineurs, ont pu ainsi être obtenues avec succès. La vitesse de dissolution, déterminée à partir du relâchement des actinides, varie entre 7.10^{-6} et 5.10^{-5} $\text{g}/(\text{m}^2.\text{j})$ pour une température de 90°C et un pH compris entre 2 et 4. Les phases néoformées observées après altération correspondent à la précipitation du phosphate le plus insoluble de l'élément dissous.

- Cas du césium

Différentes matrices minérales ont également été envisagées pour un conditionnement spécifique du césium. Il s'agit le plus souvent d'aluminosilicates ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (pollucite) et $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$), mais également des zirconosilicates de formule $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ et des aluminotitanates appartenant à la famille de la hollandite ($\text{BaCs}_{0,1}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$). Des phosphates comme les NZP ($\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$) ou les apatites ($\text{Ca}_7\text{Nd}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{FO}_{0,5}$) ont aussi été étudiés.

La description de ces matrices sera plus particulièrement développée dans le chapitre 3 consacré aux stratégies de gestion du césium et dans la deuxième partie de ce mémoire pour ce qui est des apatites.

2.2.5 Qu'est ce qu'un colis de déchets?

Quelle que soit sa forme stabilisée (déchets compactés, verre, ciment, béton, bitume, céramique), le déchet est inséré dans un conteneur afin de faciliter sa manutention. Le conteneur obéit à un certain nombre de spécifications et des recherches sont menées sur les matériaux et les géométries les plus favorables [TRO 98] [ROU 01] (figure 1.5).

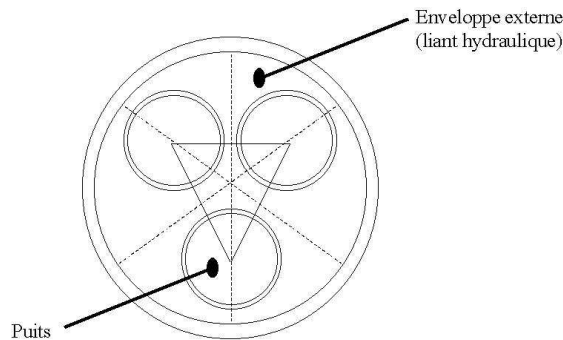


Figure 1.5 : Schéma d'un conteneur auto-confinant pour déchets B

L'ensemble constitué par le déchet stabilisé et le conteneur forme le colis. La gestion de ces colis passe ensuite par un entreposage à long terme ou un stockage définitif en couches géologiques profondes.

2.2.6 L'entreposage

Avant stockage, les colis sont entreposés provisoirement dans des installations dédiées. Cet entreposage est un outil de flexibilité pour la gestion de l'aval du cycle du combustible. De par sa réversibilité, il autorise la reprise des colis pour des exutoires

différents. Il permet de plus de bénéficier de la décroissance de la radioactivité et de la température des colis avec le temps. L'entreposage des colis B et C sur des périodes séculaires est par ailleurs étudié dans le cadre de la loi du 30/12/91 (axe 3 des études).

2.2.7 Le stockage

Le mode de stockage dépend fortement de la nature du déchet. Alors que pour des déchets A, un stockage en surface peut-être envisagé, pour les déchets B ou C, qui peuvent contenir des radionucléides à vie longue, un stockage en couches géologiques profondes apparaît comme la solution la plus appropriée [BAU 96].

Le principe qui guide le stockage en couches géologiques profondes est celui du concept multi-barrières [NOU 89]. La répétition des barrières permet d'assurer la pérennité du confinement par la redondance des obstacles à la dissémination des radionucléides vers la biosphère. On distingue trois barrières (figure 1.6) :

- Le colis de déchet (cf. § 2.2.5)
- La barrière ouvragée. C'est une installation destinée à accueillir un ensemble de colis. Elle peut comporter des barrières de confinement additionnelles, comme des argiles compactées, entre les colis et la géosphère dont le rôle est de retarder la migration des radionucléides vers la roche hôte.
- La barrière géologique, constituée par la roche hôte.

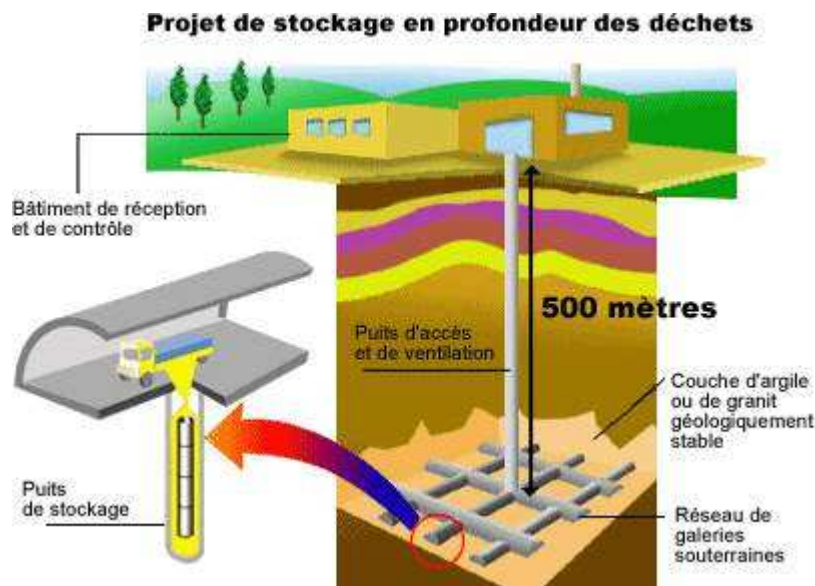


Figure 1.6 : Le concept multi-barrières pour le stockage en couches géologiques profondes (d'après [COG 02])

L'étude des possibilités de stockage géologiques des déchets nucléaires est pilotée par l'ANDRA. Pour cela, des laboratoires souterrains ont été construits [MAR 89] [KAL 97]. Plusieurs phases de vie sont prévues pour assurer une possible reprise des colis à court ou moyen terme pour répondre à une exigence de réversibilité.

Les colis sont gérés de façon distincte en fonction de leur nature. Ils sont placés dans des modules accessibles par des galeries de manutention et des puits permettant leur introduction.

L'évolution du champ proche, c'est-à-dire la partie de l'installation soumise à des perturbations thermiques, hydrauliques, mécaniques et chimiques notables est couramment décrite par la succession de trois phases :

- Resaturation en eau
- Evolution physico-chimique de la barrière ouvragée et corrosion
- Altération des colis et migration des radionucléides

La prévision du comportement à long terme reste donc l'un des enjeux majeurs des études menées.

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

Mais certains facteurs, autres que technologiques, peuvent avoir une influence non négligeable. C'est en effet le cas de l'acceptation par l'opinion publique de cette stratégie qui nécessite une phase de communication importante.

Chapitre 2 : Le césium et le cycle du combustible

1 Généralités

1.1 Carte d'identité

Le césium est un élément de la première colonne de la classification périodique, il appartient à la famille des alcalins. Son numéro atomique est 55. Sous sa forme métallique, il cristallise dans le système cubique avec un point de fusion situé à 28,45°C [LID 92]. Son degré de valence usuel est +I et son rayon ionique est de 1,78 Å en coordinence 6 et de 1,82 Å en coordinence 8 [WHI 70].

Plusieurs oxydes de césium sont décrits dans la littérature [PAS 63] : Cs₇O, Cs₄O, Cs₇O₂, Cs₃O, Cs₂O, Cs₂O₂, Cs₂O₃, Cs₂O₄. Ces composés sont difficilement obtenus purs car une faible variation de la pression en oxygène suffit pour passer de l'un à l'autre. Leur température de fusion est basse ; la plus élevée, celle de Cs₂O₄, est de 515°C. Après fusion, ces oxydes se décomposent avec d'importantes pertes en césium par volatilisation.

1.2 Flux générés

Plusieurs isotopes du césium sont rencontrés dans le combustible utilisé. Le tableau 1.3 donne leurs caractéristiques.

Isotope du césium	Période	Activité (Bq/g)
133	Stable	-
134	2,1 ans	4,8.10 ¹³
135	2,3.10 ⁶ ans	4,3.10 ⁷
136	13 jours	2,8.10 ¹⁵
137	30 ans	3,2.10 ¹²

Tableau 1.3 : Caractéristiques des principaux isotopes du césium dans le combustible utilisé (d'après [PAS 63])

La répartition isotopique en césium varie en fonction du type de combustible, du taux de combustion et du temps passé après sa sortie de réacteur. Le tableau 1.4 dresse un inventaire des quantités à retraiter pour 3 types de combustibles :

- UOX2 enrichi initialement à 3,7% en ²³⁵U avec un taux de combustion de 45 GWj/t [GIR 90]
- UOX3 enrichi initialement à 4,5% en ²³⁵U avec un taux de combustion de 60 GWj/t [GIR 90]

- MOX (Mixed OXide) dont la teneur initiale en plutonium est de 8,2% avec un taux de combustion de 43,5 GWj/t [GRO 93]

Ces valeurs sont données pour une durée avant retraitement de 4 ans pour les combustibles UOX2 et MOX et 5 ans pour le combustible UOX3 [TRO 00] après refroidissement de 6 mois en sortie de réacteur.

	UOX2 (4 ans) (g/tmli)	UOX3 (5 ans) (g/tmli)	MOX (5 ans) (g/tmli)
¹³³ Cs	1,490.10 ³	1,889.10 ³	1,489.10 ³
¹³⁴ Cs	4,808.10 ¹	5,204.10 ¹	2,572.10 ¹
¹³⁵ Cs	4,816.10 ²	6,802.10 ²	1,023.10 ³
¹³⁷ Cs	1,500.10 ³	1,933.10 ³	1,427.10 ³
Somme	3,519.10 ³	4,554.10 ³	3,964.10 ³

0

Tableau 1.4 : Inventaire en césium en fonction du type de combustible (g/tmli : grammes par tonne de métal lourd initial)

Les bilans matière du césium radioactif pour les différents parcs électronucléaires sont donnés dans le tableau 1.5.

Isotope	Parc français	Parc européen	Parc mondial
	56,62 GWe	106 GWe	330 GWe
¹³⁵ Cs	1,96	3,56	11,09
¹³⁷ Cs	5,98	11,18	34,85

Tableau 1.5 : Bilans matière du césium radioactif des parcs électronucléaires (kg/j) (d'après [SAL 95])

On constate ainsi qu'en France, la production s'établit à environ 8 kg/j (1,96 + 5,98 pour ¹³⁵Cs et ¹³⁷Cs respectivement), soit à peu près 2,9 tonnes de césium radioactif par an.

A l'échelle mondiale, 144 kg de produits résiduels radiotoxiques sont générés chaque jour. 120 kg sont constitués par les produits de fission dont 46 kg pour le seul césium (11,09 + 34,85) [SAL 95].

1.3 Pouvoir thermogène

L'isotope 137 du césium est à l'origine d'une contrainte thermique importante. Ainsi, pour une tonne d'uranium irradié à un taux de combustion de 33000 MWj/t, la somme des contributions des isotopes ¹³⁷Cs et ^{137m}Ba (fils de ¹³⁷Cs) atteint 46% de la puissance thermique dégagée par l'ensemble des produits de fission et des actinides après 50 ans de refroidissement [IAE 93].

Dans la pratique, le pouvoir thermogène d'un isotope i à un instant t est mesuré par la puissance thermique résiduelle, exprimée en Watts pour un nombre d'atomes d'isotope i. Celle-ci est donnée par la formule :

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

Avec : P_{th}(i) : puissance thermique résiduelle de l'isotope i en Watt ;

A(i, t) : activité de l'isotope i à un instant t en Becquerel ;

$$k=1,60221367 \cdot 10^{-16} \text{ J/keV ;}$$

$E_\alpha, E_\beta, E_\gamma$: énergies respectives des désintégrations α, β, γ (produit de l'énergie du rayonnement par la probabilité d'émission par décroissance) en keV.

$$A(i, t) = N(i, t) \cdot \ln(2) / T_{1/2}(i)$$

Avec : $N(i, t)$: nombre d'atomes de l'isotope i à l'instant t ;

$T_{1/2}(i)$: période radioactive de l'isotope i en secondes.

Le pouvoir thermogène d'un isotope i s'exprime également à l'aide de la puissance thermique spécifique (en Watt par gramme pour un instant t) qui représente le rapport de la puissance thermique résiduelle de i pour une tonne de métal lourd initial (t_{mli}), à l'instant t , sur la masse de i trouvée au moment du retraitement d'une t_{mli} de combustible. Pour obtenir la puissance spécifique d'un élément à un instant t , on somme les puissances thermiques spécifiques de ses différents isotopes. La figure 1.7 donne l'évolution dans le temps des puissances thermiques spécifiques du césium et de quelques actinides mineurs pour un combustible du type UOX2 enrichi initialement à hauteur de 3,7% en ^{235}U avec un taux de combustion de 45 GWj/t, refroidi 6 mois en sortie de réacteur et retraité au bout de 4 ans (UOX2 (4 ans)).

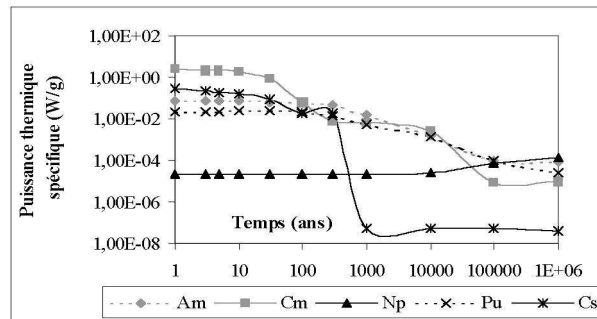


Figure 1.7 : Evolution temporelle des puissances thermiques spécifiques du césium et quelques actinides mineurs pour un combustible du type UOX2 (4 ans) (d'après [TRO 00])

Comme on peut le constater sur la figure 1.7, le curium, avec une puissance de 2,5 W/g et le césium, avec une puissance de 0,3 W/g sont les principaux émetteurs thermiques au cours du premier siècle d'exploitation.

1.4 Radiotoxicité

L'impact sur l'homme en cas d'accident est mesuré par la radiotoxicité exprimée en Sieverts (Sv). Le sievert est l'unité de dose absorbée (en J/kg) pondéré d'un facteur Q qui exprime le risque relatif correspondant à la nature du rayonnement qui l'a délivré. La figure 1.8 représente l'évolution temporelle de cette radiotoxicité pour le césium et quelques actinides mineurs pour un combustible du type UOX2 (4 ans).

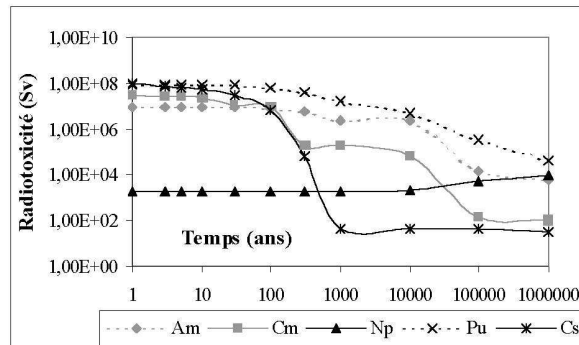


Figure 1.8 : Evolution temporelle de la radiotoxicité du césium et quelques actinides mineurs pour un combustible du type UOX2 (4 ans) (d'après [TRO 00])

On constate ainsi qu'au-delà d'une période de 1000 ans, le risque majeur est constitué par les actinides mineurs. Cependant ce résultat est à nuancer. D'autres paramètres peuvent en effet entrer en ligne de compte lors de l'évaluation de ce risque. C'est le cas par exemple de la mobilité de l'élément dans l'environnement. Or, le césium, qui se fixe dans la chair et les muscles, présente un coefficient de transfert élevé tout au long de la chaîne alimentaire [MET 98]. A la différence des actinides mineurs qui se fixent au niveau du squelette des mammifères, le césium représente donc un risque important en cas d'accident en dépit d'une faible radiotoxicité intrinsèque après un millénaire.

L'ensemble de ces caractéristiques (élément à vie longue, fort pouvoir thermogène, grande mobilité dans la géosphère et la biosphère) font du césium l'un des produits de fission pouvant donner lieu à un traitement spécifique au travers de sa transmutation ou d'un conditionnement dédié.

1.5 La solution actuelle : le conditionnement dans les verres

En France, les verres borosilicatés constituent l'exutoire actuel de nombreux produits de fission. Le procédé de vitrification nécessite d'employer des températures de l'ordre de 1100°C, températures auxquelles un certain nombre d'éléments sont naturellement volatils, en particulier les alcalins. Or, le césium influe sur la stabilité du verre, multipliant par 2,5 la densité de vapeur par rapport à une masse vitreuse qui n'en contient pas ($1,89 \cdot 10^{-4} \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$ contre $0,74 \cdot 10^{-4} \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$). C'est aussi l'élément radioactif le plus volatil contenu dans les verres (départ sous forme de $\text{CsBO}_2(\text{gaz})$) et l'ordre de volatilité croît en fonction du rayon ionique de l'alcalin dans le sens : $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$. Toutefois, la synthèse se déroulant en milieu fermé, il existe une tension de vapeur dans le ciel gazeux au-dessus du verre qui limite considérablement l'impact des volatilisations. Le césium ne représente que 1,33% environ de la masse d'un verre du type R7T7 ($\text{Cs}_2\text{O}=1,41\%$) (cf. tableau 1.2). Son conditionnement implique donc un volume final de déchet immobilisé important. L'extraction du césium des solutions de haute activité et sa/son transmutation/conditionnement a été étudié dans l'optique d'une gestion séparée.

2 Extraction du césium des solutions de produits de fission

Si l'extraction du césium de solutions aqueuses à très faible salinité et faible acidité est relativement aisée à réaliser (par percolation sur résines échangeuses d'ions, échangeurs minéraux...), l'extraction sélective du césium, présent à l'état de traces dans des solutions acides ou fortement salines, telles que générées par les opérations de retraitement du combustible, est très difficile à réaliser, du fait des nombreux ions qui entrent en compétition, en particulier le proton, et les ions alcalins (Na^+ , K^+).

Initialement les échangeurs minéraux (phosphomolybdate d'ammonium, phosphotungstate d'ammonium, ferrocyanure de métaux de transition) ont été utilisés pour l'extraction du césium de solutions acides [IAE 93]. Ces composés sont difficilement régénérables et il est difficile, une fois saturés, de les transformer en un composé stable pour leur stockage ultérieur.

En 1965, Hawthorne a synthétisé les dicarbolides ; ces anions lipophiles ont été utilisés par les chercheurs tchèques pour l'extraction simultanée du césium et du strontium [HAW 65] [RAI 76] [SEL 91]. Suite aux travaux des tchèques qui ont synthétisé les dicarbolides au niveau de plusieurs centaines de kilogrammes, les soviétiques les ont utilisés industriellement pour l'extraction du césium et du strontium. Cependant pour extraire ces cations, il était nécessaire au préalable de réduire l'acidité des solutions de produits de fission.

Les éthers couronne, synthétisés à partir de 1966 par Pedersen [PED 67], ont été étudiés dans différents laboratoires (Karlsruhe, Oak Ridge...) [BLA 84] [DOW 88]. Pour extraire le césium à Savannah River, I. Gerov proposait d'associer à un éther couronne possédant une chaîne alkyl un anion lipophile tel que le DNNS (Acide dinonyl naphthalène sulfonique) pour obtenir une extraction suffisante [GER 81]. L'inconvénient du système proposé réside dans la difficulté de régénérer l'éther couronne en présence de DNNS.

En 1992, dans le cadre d'une coopération européenne coordonné par le CEA Cadarache, R. Ungaro (Université de Parme) a synthétisé les dialkoxy-calix[4]arène-couronne-6 [UNG 94]. De son côté J. Vicens et Z. Asfari de l'Université de Strasbourg ont synthétisé les calix[4]arène-bis-couronne-6 [ASF 95].

Les calixarènes "parents" (non fonctionnalisés) sont des macrocycles formés d'unités phénoliques pontées en position *ortho* des hydroxyles par des groupements méthylène (figure 1.9). Ils possèdent deux cavités en forme de corbeille :

- ♦ l'une plutôt hydrophile délimitée par les groupes hydroxyle : "bord étroit",
- ♦ l'autre plutôt lipophile délimitée par les groupements tertio-butyle en *para* des hydroxyles : "bord large".

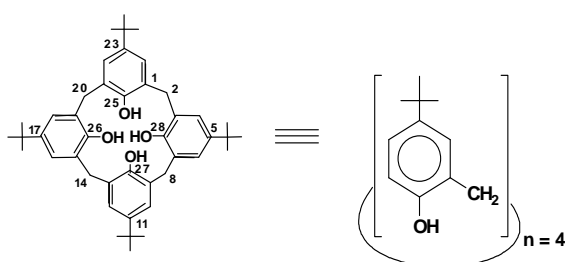


Figure 1.9 : Structure des calix 4 arenes

Les degrés de condensation les plus courants vont de 4 à 8, mais des oligomères cycliques de plus de 10 unités phénoliques ont déjà été caractérisés.

Les calix[4]arènes qui possèdent quatre unités phénoliques peuvent prendre différentes conformations: cône, cône partiel, cône alterné 1,2, cône alterné 1,3. La conformation peut jouer un rôle essentiel dans la sélectivité (figure 1.10).

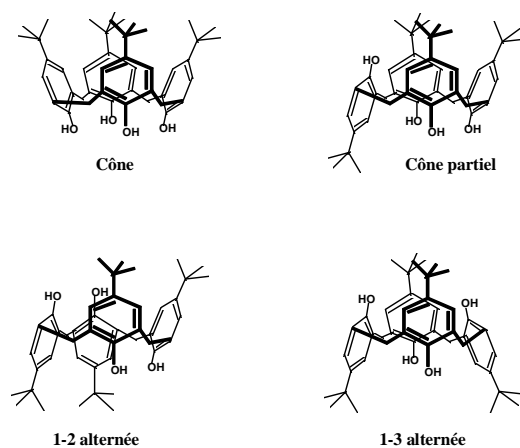


Figure 1.10 : Les différentes conformations que peuvent prendre les calix[4]arène

Les calixarènes constituent ainsi des plates formes sur lesquelles il est aisé de greffer des groupements fonctionnels divers ; le greffage d'éthers couronnes sur ces structures exacerbe le pouvoir extractant et surtout la sélectivité des éthers couronnes vis à vis du césium ou du proton. C'est ainsi que C. Hill et J.F. Dozol (CEA Cadarache) ont montré que les dialkoxy-calix[4]couronne-6 et les calix[4]arène-bis-couronne-6 étaient des extractants extrêmement efficaces et sélectifs du césium aussi bien de milieux acides que de milieux fortement salins (NaNO_3 4M) [HIL 94]. Des essais conduits récemment sur des raffinats réels du procédé Purex, ont montré qu'il était ainsi possible d'extraire quantitativement et sélectivement le césium. Cette extraction a été réalisée par technique d'extraction liquide-liquide à l'aide d'extracteurs centrifuges, mais les calixarènes couronnes pourraient également être mis en œuvre dans des techniques de transport membranaire (figure 1.11) [DUH 98].

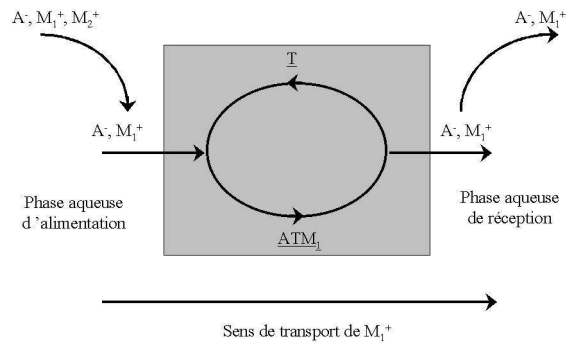


Figure 1.11 : Principe du transport membranaire

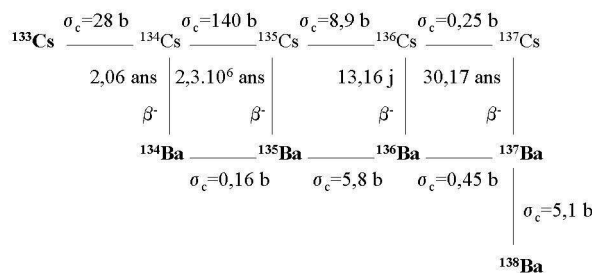
Il est donc techniquement possible d'extraire sélectivement le césium des solutions de produits de fission dans le cadre d'une séparation poussée des radionucléides. Deux solutions peuvent alors être considérées pour la gestion ultime de ce déchet : sa transmutation ou son confinement dans une matrice de conditionnement.

3 La transmutation du césium

Le rendement de transmutation dépend des sections de capture neutronique. Ces sections efficaces qui représentent la probabilité de capture et donc indirectement le rendement, dépendent, elles-mêmes, de l'isotope considéré et du spectre neutronique. Pour un combustible du type UOX2 enrichi initialement à 3,7% en ^{235}U avec un taux de combustion de 45 GWj/t, refroidi 6 mois en sortie de réacteur et retraité après un entreposage de 4 ans, la composition isotopique en césium est la suivante (cf. tableau 1.4) :

- ^{133}Cs : 42,3%
- ^{134}Cs : 1,4%
- ^{135}Cs : 13,7%
- ^{137}Cs : 42,6%

La figure 1.12 représente la chaîne d'évolution du césium sous irradiation pour des neutrons thermiques. Les sections de capture sont issues de [LID 92].



Les éléments notés en gras correspondent à des éléments stables.

Figure 1.12 : Chaîne d'évolution du césium sous irradiation.

Comme on peut le constater sur la figure précédente, les isotopes 133 (stable) et 134 (période de 2,1 ans) ont une probabilité élevée d'accroître le bilan en isotope 135. Or, avec une période de plus de deux millions d'années, il est un des principaux isotopes à vie longue. En conséquence, la transmutation du césium n'est pas envisageable sans une séparation isotopique préalable qui reste hypothétique à l'heure actuelle.

Toutefois, si celle-ci devait être considérée, des réacteurs hybrides sous-critiques constitueraient de par leur flexibilité les outils de choix pour effectuer cette opération. De manière plus anecdotique, signalons également que certains travaux [SAI 00] ont souligné la potentialité de transmuter le césium dans des réacteurs à fusion contrôlée avec un gain d'un ordre de grandeur par rapport aux réacteurs de fission. Ainsi, une cible de césium 135 pourrait être transmutée en 21 ans. Pour comparaison, le tableau 1.7 donne les vitesses de transmutation du césium en Année Equivalent Puissance Nominale (AEPN) (nombre d'années en considérant un fonctionnement en continu à puissance maximale) dans un REP.

Rendement de la réaction de transmutation	Année Equivalent Puissance nominale
90%	194
99%	323

Tableau 1.6 : Durées nécessaires à la transmutation du césium (AEPN)

Compte tenu de la durée de vie des réacteurs, ces durées apparaissent comme rédhibitoires.

En conséquence, la transmutation du césium, sans une séparation isotopique préalable, n'apparaît pas aujourd'hui comme réaliste. Seul un conditionnement dans une matrice appropriée permettrait d'assurer un traitement optimal du problème.

Chapitre 3 : Conditionnement du césium

1. La problématique

En l'absence d'une séparation isotopique préalable, la transmutation ne permet pas aujourd'hui la gestion ultime du césium radioactif. En l'état, celui-ci est confiné avec l'ensemble des autres produits de fission dans un verre borosilicaté. Il contribue de façon prépondérante à la charge thermique supportée par ce matériau.

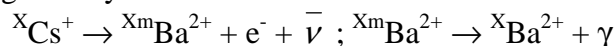
Le césium est surtout l'un des radionucléides dont la période est la plus longue et qui est de surcroît l'un des plus mobiles. C'est la raison pour laquelle, la possibilité d'assurer un conditionnement dédié dans une matrice minérale, après séparation poussée, est envisagée. Les propriétés d'une telle matrice doivent répondre aux spécificités du radionucléide. Dans le cas du césium, ces spécificités se résument de la façon suivante :

- Une puissance thermique élevée (0,28 W par gramme de césium pour un combustible de type UOX3 au moment du retraitement [TRO 00])
- Une radiotoxicité sur une échelle de temps de plusieurs siècles (^{135}Cs possède une période de $2,3 \cdot 10^6$ ans et représente 15% de l'inventaire isotopique en césium pour un combustible de type UOX3 au moment du retraitement)
- Un caractère labile prononcé
- Une volatilité importante au-dessus de 1000°C

A ceci s'ajoute la prise en compte des modifications des propriétés physico-chimiques de la matrice suite à la désintégration radioactive du césium en baryum. Ces modifications se subdivisent en :

- Conséquences éventuelles de l'auto-irradiation β , γ : rupture de liaisons chimiques, déplacements atomiques, amorphisation locale, ...
- Accommodation du noyau fils dans la structure.

Ces aspects ne peuvent être abordés que par l'étude du comportement du matériau sous irradiation externe, ou par substitution par des isotopes du césium à vie suffisamment courte pour effectuer un suivi des changements de propriétés à échelle de temps humaine. En effet, la désintégration en baryum s'accompagne d'une diminution du rayon ionique mais également d'un changement du degré d'oxydation de l'élément suivant :



Les conséquences de l'apparition de charges dans le matériau sont également difficiles à apprécier.

Ces caractérisations requièrent des moyens spécifiques (irradiateur, laboratoires actifs équipés de cellules en boîte à gants,...), lourds à mettre en œuvre. Elles n'interviennent, en règle générale, qu'une fois que la matrice a été validée vis-à-vis des autres propriétés d'intérêt avec un isotope stable de l'élément à conditionner (ici, ^{133}Cs). En conséquence, ces considérations ne seront pas abordées dans le cadre de ce travail.

2. Caractéristiques d'une matrice de conditionnement pour le césium

Le choix d'une formulation s'appuie dans une première approche sur une étude bibliographique des propriétés d'une matrice donnée en liaison avec le cahier des charges défini par les spécificités du césium. L'étude des analogues naturels fournit également de précieuses indications sur les structures capables de retenir des radionucléides sur des échelles de temps géologiques.

L'élaboration et la caractérisation des propriétés d'un matériau synthétique doivent respecter certains critères :

- Le choix de la formulation la mieux adaptée.

De nombreux travaux montrent que les matrices céramiques possèdent des performances intéressantes pour conditionner le césium (cf. § 3). L'objectif est alors d'obtenir un matériau monophasé, ayant incorporé la totalité du césium introduit, afin de valider ses propriétés physico-chimiques.

- Une stabilité thermique supérieure à 900°C.

Le pouvoir thermogène du césium impose un taux pondéral dans la matrice qui ne doit pas excéder 5 à 10%. Au-delà, des calculs préliminaires sur l'évolution thermique des matrices céramiques montrent que la température à cœur dépasserait 500°C en conditions de stockage ce qui entraînerait inévitablement la dégradation du champ proche (fût, barrière argileuse,...) [BER 99a] [BER 99b]. Lorsqu'il n'est pas possible de ramener structurellement la teneur en césium à cette valeur, l'évacuation de l'excédent d'énergie calorifique doit pouvoir être assurée par l'association avec un matériau possédant une conductivité thermique élevée. Ainsi, dans le cadre du conditionnement spécifique du strontium 90, autre émetteur thermique important, un composite céramique-métal (cermet) a été étudié [DEL 99].

- Une diminution de la surface accessible à un fluide lixiviant.

De façon à limiter la prolifération des radionucléides dans la biosphère en cas de dégradation des propriétés confinantes de la matrice et faciliter la manutention et la manipulation du matériau, des monolithes denses sont visés. Deux procédés permettent d'atteindre cet objectif : une fusion-recristallisation ou un frittage. Dans le cas des phosphates d'alcalino-terreux et de terres rares décrits par la suite, seul le second a été considéré.

- Une durabilité chimique élevée

Cette dernière est évaluée à l'aide de tests normalisés de lixiviation. Le test en soxhlet qui est décrit dans l'annexe 1 en est un exemple [SOX 03] [FRU 99].

De façon à pouvoir situer les performances des matériaux synthétisés, une revue bibliographique a été menée sur les principales matrices minérales étudiées pour conditionner le césium. Ces résultats sont décrits dans le paragraphe suivant.

3. Les matrices minérales

3.1 Les aluminosilicates

La pollucite est un aluminosilicate de formule $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. Elle appartient à la famille minérale de la leucite (KAlSi_2O_6) qui est rencontrée sous trois variétés allotropiques correspondant aux groupes spatiaux de symétrie $I4_1/a$ (quadratique), $I4_1/acd$ (quadratique) et $Ia3d$ (cubique). C'est le seul minéral naturel à contenir le césium en tant qu'alcalin majoritaire. Sa structure est constituée d'un réseau tridimensionnel, composé de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ et $(\text{AlO}_4)^{5-}$ joints par leurs sommets. Ceux-ci forment des anneaux composés de 4, 6 et 8 tétraèdres qui définissent des cavités reliées par des tunnels le long de l'axe $[111]$ et qui sont occupés par les cations Cs^+ (figure 1.13). Le césium s'y trouve en coordinence 12.

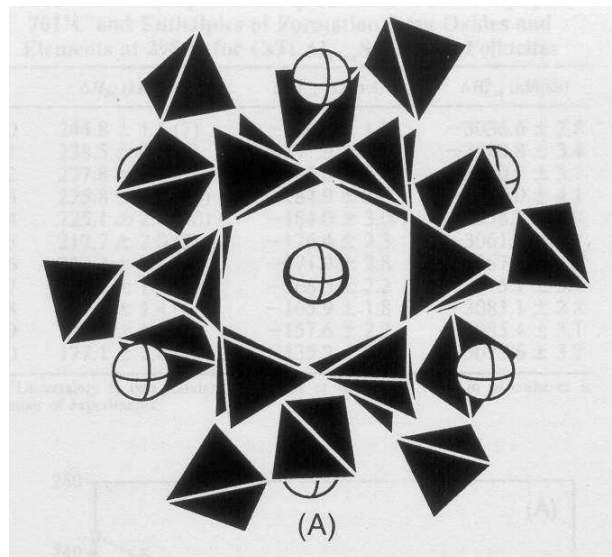


Figure 1.13 : Environnement du césium (sphères) dans la pollucite (projection sur le plan $(1\bar{1}1)$) (d'après [XU 01])

Plusieurs procédés de synthèse sont décrits dans la littérature. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

- Voie sèche [GAL 81] : les réactifs, constitués d'alumine et de silice sous leur variété α , sont calcinés avec une source en césium (CsNO_3 , Cs_2CO_3 , CsOH) entre 900 et 1050°C après un dégazage préalable à 600°C.
- Synthèse par voie humide : deux options sont considérées. La première comprend la calcination entre 1100 et 1400°C d'un gel obtenu par mélange des nitrates des différents cations, avec utilisation éventuelle d'un sol d'alumine et/ou de silice [GAL 81] [VAN 82]. La seconde correspond à une synthèse hydrothermale entre 200 et 300°C sous 50 MPa à partir de sols de silice ou d'alkoxydes de silicium avec de l'alumine ou de l'hydroxyde d'aluminium en présence d'une source de césium [YAN 87] [LAR 99]. Le résidu solide est ensuite calciné de façon à accroître la cristallinité.

- Transformation à partir d'un échangeur ionique : une argile du type montmorillonite ou bentonite est imprégnée en césium puis calcinée au-dessus de 1000°C [GAL 81] [STR 79].

La pollucite est quelquefois associée à d'autres aluminosilicates comme CsAlSiO_4 ou $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$. La présence de $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ pour des températures de calcination élevées ($T > 1200^\circ\text{C}$) est expliquée par une volatilisation d'une partie du césium sous forme de vapeurs de $\text{CsAlO}_{2(\text{gaz})}$. En revanche, CsAlSiO_4 est considéré comme un précurseur de la pollucite car cette phase peut réagir en température pour former $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ et de la cristobalite.

La vitesse d'altération de la pollucite, basée sur le relâchement en césium, en milieu fortement renouvelé (Soxhlet), pour une température comprise entre 90 et 100°C et un pH initial neutre varie selon les auteurs entre 3,15 [YAN 87] et 1 g/(m².j) [VAN 82], après 7 et 14 jours de test, respectivement. La grande disparité des conditions opératoires (test sur poudre ou sur monolithe, produit pur ou non) explique en partie les différences entre ces résultats. Cet effet est d'autant plus marqué lorsque la vitesse est normalisée, non par rapport à la surface géométrique mais par rapport à la surface déterminée par la méthode BET. Ainsi, pour YANAGISAWA et al. [YAN 87], la vitesse d'altération mesurée sur un monolithe fritté passe de 3,15 ($S_{\text{géométrique}}$) à $7,9 \cdot 10^{-5}$ g/(m².j) (S_{BET}), soit une décroissance de 5 ordres de grandeurs. Ceci s'interprète par un taux de densification insuffisant qui engendre une porosité ouverte importante, d'où l'écart entre la surface géométrique et la surface réellement accessible au fluide. On retiendra que dans le cas d'un monolithe non complètement densifié la normalisation à la surface géométrique implique une valeur majorante de la vitesse de dissolution.

De nombreuses substitutions de la structure de la pollucite ont été décrites [VAN 82]. En particulier, le remplacement de l'aluminium par du titane aboutit à la formule $\text{CsTiSi}_2\text{O}_{6,5}$ [BAL 95] [XU 01]. La vitesse d'altération de ce composé pour des conditions proches de celles de YANAGISAWA et al. [YAN 87] diffère peu cependant de celle de la pollucite. Elle équivaut à 2,29 g/(m².j) après 24 h et 1,17 g/(m².j) au bout de 7 jours de test (normalisation à la surface géométrique de l'échantillon) [BAL 95].

L'effet de l'auto-irradiation par substitution du césium 133 par du césium 137 a été étudié par HESS et al [HES 00]. Ces auteurs montrent que pour une dose absorbée de 10^{18} β/g, on observe une légère augmentation de 0,5-1% du volume de la maille quadratique à -223°C ainsi qu'un léger déplacement du césium.

D'autres aluminosilicates ont aussi été étudiés dans le cadre du conditionnement spécifique du césium. C'est le cas de $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ qui peut être obtenu par différents procédés : calcination à 1200°C pendant 1 heure d'une ferrierite (0,26 Na₂O – 0,74 K₂O – Al₂O₃ – 12,3 SiO₂ – 6,5 H₂O) saturée en césium [MIM 93] [MIM 97], calcination à 1400°C pendant 2 jours d'une poudre séchée issue d'un mélange de nitrates d'aluminium et de césium avec une émulsion de silice [ADL 82]. Le composé $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ présente une durabilité plus grande que la pollucite en milieu acide (pH=1,02-1,40 ; T=25°C ; solution non renouvelée) avec un rendement d'extraction en césium 30 fois inférieur [ADL 82]. Ainsi, la vitesse d'altération, basée sur le relâchement du césium, à 25°C (pH = 1,02), moyennée sur les 50 premiers jours équivaut à $6,5 \cdot 10^{-4}$ g/(m².j) contre $2,5 \cdot 10^{-2}$ g/(m².j) pour la pollucite (normalisation à la surface BET) [ADL 82]. En conditions hydrothermales, à 200°C, la précipitation en surface du matériau d'une pellicule de pollucite a été démontrée. Ce résultat confirme les observations effectuées par ailleurs par TAYLOR et al. [TAY 88] qui concluent à une plus grande stabilité de la pollucite par rapport à CsAlSiO_4 et $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ dans ces conditions.

3.2 Les zirconosilicates de césium : $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$

Le composé $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ possède une structure analogue à la wadéite ($\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$). Il cristallise dans le groupe spatial de symétrie $P6_3/m$ et est constitué d'anneaux $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ disposés en feuillets parallèles au plan (001). Ceux-ci sont reliés entre eux par des atomes de zirconium de coordinence 8. Les tétraèdres SiO_4^{4-} et les octaèdres ZrO_6^{8-} définissent ainsi des cavités dans lesquelles est localisé le césium. $\text{Cs}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ est obtenu par calcination à 1200°C pendant 15 heures d'un gel issu du mélange d'alkoxydes de zirconium et silicium en présence de CsOH dans un binaire d'eau et d'éthanol sous flux d'argon [BAL 01]. L'altérabilité du matériau a été évaluée par des tests de lixiviation réalisés à 90°C dans des pots en téflon avec un rapport massique eau sur échantillon égal à 90 et renouvellement de la solution à échéances de temps périodiques. Après un jour de test, la vitesse d'altération basée sur le relâchement du césium équivaut à $11,734 \text{ g}/(\text{m}^2.\text{j})$ avec normalisation par rapport à la surface géométrique de l'échantillon. Elle chute ensuite à 0,916 puis à $0,124 \text{ g}/(\text{m}^2.\text{j})$ au bout de 2 et 14 jours respectivement (contre $6,568.10^{-5}$ et $9,660.10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2.\text{j})$ avec une normalisation par rapport à la surface BET de l'échantillon) [BAL 01]. La valeur élevée de la vitesse au cours des premières 24 heures pourrait être expliquée par la présence en faibles proportions d'une phase accessoire soluble (la proportion de césium libéré en solution ne dépasse pas 1,5% de la quantité initiale au terme de l'essai). La formation d'une couche passivante en surface du matériau peut également être responsable de la chute de vitesse observée.

3.3 Les aluminotitanates de césium : la hollandite

La hollandite est avec la zirconolite, la pérovskite et le rutile l'une des quatre phases constituant le SYNROC. C'est un aluminotitanate de baryum qui dérive de la structure quadratique du rutile. Le césium peut être inséré dans des canaux parallèles à l'axe cristallographique c (figure 1.14) formés par des enchaînements d'octaèdres $[(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_6]$.

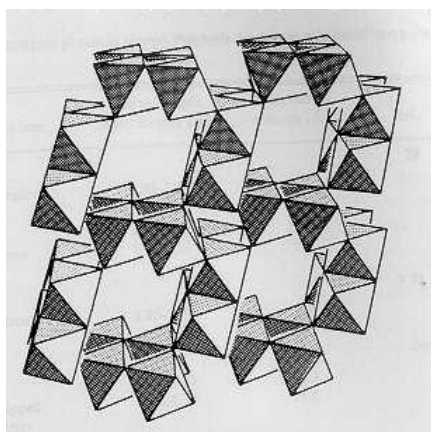


Figure 1.14 : Structure en canaux de la hollandite (d'après [FIE 87])

La formule générale de la hollandite s'écrit $\text{A}_2\text{B}_8\text{O}_{16}$ où A est un site pouvant accueillir le baryum et le césium ou être occupé par des lacunes et B le site de l'aluminium et du titane. La composition au césium retenue a pour formule $\text{BaCs}_{0,1}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ [BAR 00]. Sa synthèse est basée sur la gélification de différents alkoxydes de titane et d'aluminium en présence de

nitrate de baryum et de césium en proportions stœchiométriques. La production de monolithes denses est assurée par une étape de frittage sous charge réalisée à 1200°C. La vitesse d'altération, basée sur le relâchement du césium, en milieu fortement renouvelé, à 100°C, équivaut à 10^{-2} g/(m².j) (normalisation à la surface géométrique) [CLE 02]. Les formulations étudiées peuvent incorporer jusqu'à 5% en masse d'oxyde de césium.

3.4 Les phosphates de zirconium de type NZP

Le nom NZP vient du composé de formule $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ qui appartient à une vaste famille dont la formule générale peut s'écrire $[\text{M}'_1][\text{M}''_2][\text{A}^{\text{VI}}_2][\text{B}^{\text{IV}}_3]\text{O}_{12}$. Ces composés cristallisent selon une maille simple dans le système rhomboédrique (R3c). Cependant, leur structure est presque toujours décrite dans le système hexagonal (maille triple). C'est un réseau tridimensionnel constitué de tétraèdres PO_4^{3-} liés par leurs sommets à des octaèdres ZrO_6^{8-} . Chaque octaèdre est ainsi connecté à 6 tétraèdres. Des unités $(\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12})^-$ forment des chaînes le long de l'axe c reliées perpendiculairement par des tétraèdres PO_4^{3-} . Deux types de cavités sont ménagés par ce réseau : la première (M') est située le long des colonnes d'octaèdres ZrO_6^{8-} et est généralement occupée par un alcalin tandis que la seconde (M''), localisée entre les colonnes, est vacante (figure 1.15).

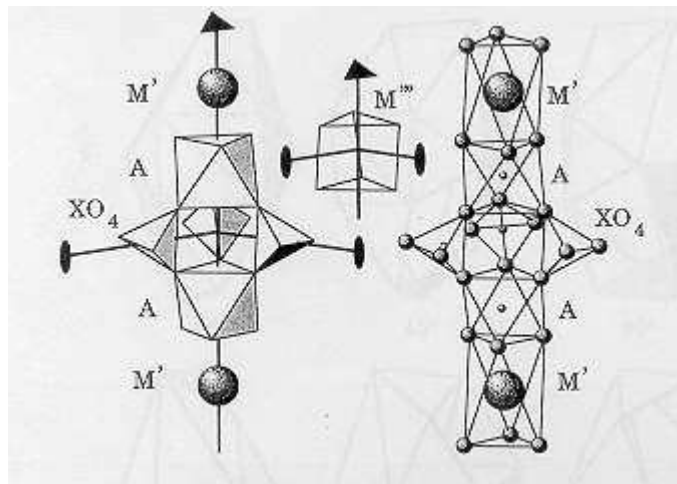


Figure 1.15 : Représentation des sites M' et M'' de la structure NZP (d'après [ALA 93])

De nombreuses substitutions sont décrites dans la littérature. Ainsi, M' peut être un alcalin (Na, K, Cs) ou un alcalino-terreux ($\text{Ca}_{0,5}$, $\text{Sr}_{0,5}$, $\text{Ba}_{0,5}$) et A^{VI} du zirconium ou du titane. On estime que 2/3 des éléments de la classification périodique sont susceptibles de rentrer en substitution dans la structure NZP. La faible expansion thermique de ces matériaux [GUO 94] constitue une propriété d'intérêt pour le conditionnement d'éléments thermogènes comme le césium.

L'insertion du césium dans un composé de formule $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ a été établie. De nombreux modes de synthèse existent : synthèse hydrothermale [ORL 96], sol-gel [ZYZ 96], voie sèche [ROY 83]. La vitesse d'altération, basée sur la surface géométrique, équivaut à 0,2 g/(m².j), à 100°C, pour un pH initial neutre, en milieu renouvelé (Soxhlet) [ROY 82]. C'est une valeur majorante de la vitesse. En effet, de récents travaux [DEL 02] ont montré qu'à 25°C, pour un rapport surface exposée (déterminée par BET) sur volume d'eau de 6740 cm⁻¹, avec prélèvements quotidiens et réajustement du volume de fluide avec de l'eau distillée, un

matériau obtenu par synthèse hydrothermale à 350°C sous 165 bars, montre une altérabilité très faible, comprise entre 10^{-6} et 10^{-7} g/(m².j).

Des composés apparentés aux NZP comme CsTh₂(PO₄)₃ ont également été étudiés comme matrices potentielles pour le conditionnement du césium [GUE 00].

3.5 Les apatites

Les apatites, qui sont des composés étudiés par ailleurs pour le confinement de nombreux radionucléides séparés comme les actinides mineurs (Ca₉Nd(PO₄)₅(SiO₄)F₂) ou l'iode (Pb₁₀(PO₄)_{1,2}(VO₄)_{4,8}I₂) (cf. Chapitre 2, § 2.2.4), ont été également investiguées pour un conditionnement spécifique du césium. Cette application fait l'objet de la partie II de ce mémoire.

Le tableau 1.8 synthétise finalement les données d'altérabilité relevées pour les différentes matrices minérales présentées dans le paragraphe 3.

Matrice	Echantillon	T (°C)	pH (t = 0, 25°C)	Type de test	V _{géo.}	V _{BET}
CsAlSi ₂ O ₆	Monolithe	100	7	Soxhlet	3,15 - 1	7,9.10 ⁻⁵
	Poudre	25	1,02	Milieu non renouvelé	-	2,5.10 ⁻²
CsAlSi ₅ O ₁₂	Poudre	25°C	1.02	Milieu non renouvelé	-	6,5.10 ⁻⁴
CsTiSi ₂ O _{6,5}	Monolithe	90°C	7	Milieu non renouvelé	2,29 - 0,14	-
Cs ₂ ZrSi ₃ O ₉	Monolithe	90	7	Volume constant	11,7 - 0,12	(6,6 - 9,7).10 ⁻⁶
BaCs _{0,1} Al _{1,5} Ti _{6,5} O ₁₆	Monolithe	100	5,7	Soxhlet	0,1 - 10 ⁻²	-
CsZr ₂ (PO ₄) ₃	Poudre	100	7	Soxhlet	0,2	-
	Poudre	25	5,7	Volume constant	-	10 ⁻⁶

Tableau 1.7 : Altérabilité des principales matrices minérales pour le conditionnement du césium

Remarques :

- V_{géo.} et V_{BET} représentent la vitesse d'altération (basée sur le relâchement de césium) exprimée en g/(m².j) normalisée par rapport à la surface géométrique de l'échantillon et à la surface déterminée par la méthode BET (azote), respectivement.
- Le test à "Volume constant" est une adaptation du test en milieu non renouvelé et signifie que le volume correspondant aux prélèvements est alors compensé par un ajout de fluide.
- Les valeurs de vitesse peuvent beaucoup varier d'un auteur à un autre en fonction des conditions de synthèse. Les valeurs présentées ici sont celles qui sont le plus fréquemment rencontrées.

Le cas particulier de deux familles de phosphates, les apatites et les rhabdophanes, va maintenant être étudié.

Bibliographie - Partie I

[ADL 82] : T. ADL, E.R. VANCE, *Journal of Materials Science*, **17**, 1982, pp. 849-855

[ADN 98] : J.M. ADNET, L. DONNET, N. FAURE, P. BROS, P. BROSSARD, F. JOSSO, RECOD 98, 5th international conference on recycling, conditioning and disposal (Nice (France)), 1998 ; Société Française d'Énergie Nucléaire (SFEN, Paris (France)), 1998, pp. 432-439

[ADV 91] : T. ADVOCAT, Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique, Thèse, 1991, Université Louis Pasteur, Strasbourg (France)

[ALA 93] : J. ALAMO, *Solid State Ionics*, **63-64**, 1993, pp. 547-561

[ASA 87] : M. ASANO, T. KOU, Y. YASUE, *Journal of non-crystalline solids*, **92**, 1987, pp. 245-260

[ASA 89] : M. ASANO, T. KOU, Y. MIZUTANI, *Journal of non-crystalline solids*, **112**, 1989, pp. 381-384

[ASA 91] : M. ASANO, T. HARADA, Y. MIZUTANI, *Journal of Materials Science*, **26**, 1991, pp. 399-401

[ASF 95] : Z. ASFARI, C. BRESSOT, J. VICENS, C. HILL, J. F. DOZOL, H. ROUQUETTE, S. EYMARD, V. LAMARRE, B. TOURNOIS, *Anal. Chem.*, **67**, 1995, pp. 3133

[AUD 95] : F. AUDUBERT, Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129, Thèse, 1995, INP Toulouse (France)

[AUD 97] : F. AUDUBERT, J. CARPENA, J.L. LACOUT, F. TETARD, *Solid State Ionics*, **95 (1-2)**, 1997, pp. 113-119

[BAL 01] : M.L. BALMER, Y. SU, H. XU, E. BITTEN, D. MC CREADY, A. NAVROTSKY, *Journal of the American Ceramic Society*, **84 (1)**, 2001, pp. 153-160

[BAL 95]: M.L. BALMER, B.C. BUNKER, 97th Annual Meeting and Exposition of The American Ceramic Society (Cincinnati (Ohio – USA)), 1995, CONF 950401—18 (PNL-SA-26071)

[BAR 00] : F. BART, F. MARSAL, F. AUDUBERT, P. PEROUTY, J.L. CHOUCAN, T. ADVOCAT, *Rapport CEA, Note technique, NT/SCD/ N°2000.23*, 2000

[BAU 96] : P. BAUDOIN, C. CERTES, P. ESCALIER DES ORRES, *International Conference on Deep Geological Disposal of Radioactive Waste (Winnipeg, Manitoba (Canada))*, 1996 ; *Proceedings of the 1996 International Conference on Deep Geological Disposal of radioactive Waste, Canadian Nuclear Society (Ontario (Canada))*, 1996, pp. 8-11 à 8-20

[BAY 89] : P. BAYLISS, F. MAZZI, R. MUNNO, T.J. WHITE, *Mineralogical magazine*, **53**, 1989, pp. 565-569

[BEG 98] : B.D. BEGG, E.R. VANCE, B.A. HUNTER, J.V. HANNA, *Journal of Materials Research*, **13**, 1998, pp. 3181-3190

[BEN 96] : P. BENARD et al., *Chemistry of Materials*, **8 (1)**, 1996,p. 181-188

[BER 99a] : C. BERTRAND, *Rapport CEA, note technique NT SEP/LEMC 99/767*, 1999

[BER 99b] : C. BERTRAND, *Rapport CEA, note technique NT SEP/LEMC 99/804*, 1999

[BLA 84] : E. BLASIUS, K. H. NILLES, *Radioch. Acta*, **35 (3)**, 1984, pp. 173

[BOU 96] : B. BOULLIS, *Revue Générale Nucléaire*, **2**, 1996, pp. 39-42

[BOY 97] : L. BOYER, J. CARPENA, J.L. LACOUT, *Solid state ionics*, **95 (1-2)**, 1997, pp. 121-129

[BOY 98a] : L. BOYER, *Synthèses et caractérisation d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire*, Thèse, 1998, INP Toulouse (France)

[BOY 98b] : L. BOYER, J.M. SAVARIAULT, J. CARPENA, J.L. LACOUT, Acta crystallographica, Section C, **54**, 1998, pp. 1057-1059

[BRA 98] : V. BRANDEL, N. DACHEUX, E. PICHOT, M. GENET, J. EMERY, J.Y. BUZARE, R. PODOR, Chemistry of Materials, **10 (1)**, 1998, p. 345-350

[CAR 94] : J. CARPENA, F. AUDUBERT, J.L. LACOUT, Procédé de conditionnement de l'iode 129 utilisant une apatite comme matrice de confinement, 1994, French Patent 14706

[CAU 00] : C. CAU DIT COUMES, Atalante 2000 (Avignon (France)), Les Recherches Scientifiques sur l'Aval du Cycle pour le 21^{ème} Siècle (CEA Valhrô, Marcoule (France)), 2000 ; proceeding accessible par <http://www.cea.fr/conferences/Atalante2000/index.htm> (Section Posters : P4.14)

[CHA 02] : J. CHAUMONT, S. SOULET, J.C. KRUPA, J. CARPENA, Journal of Nuclear Materials, **301 (2-3)**, 2002, pp 122-128

[CLE 02] : Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires : les résultats d'aujourd'hui, les solutions de demain..., Clefs CEA, 46 (Commissariat à l'Energie Atomique (Paris (France))), 2002

[COD 03] : Code de l'environnement, Livre V (Prévention des pollutions, des risques et des nuisances), titre IV (Déchets), chapitre II (Dispositions particulières aux déchets radioactifs) ; texte accessible par <http://www.legifrance.gouv.fr/>

[COG 02] : <http://www.cogema.fr/>

[CRO 87] : J.L. CROVISIER, J. HONNOREZ, J.P. EBERHART, Geochimica et Cosmochimica Acta, **51**, 1987, pp. 2977-2990

[DAC 98a] : N. DACHEUX, R. PODOR, V. BRANDEL, M. GENET, Journal of Nuclear Materials., **252 (3)**, 1998, pp. 179-186

[DAC 98b] : N. DACHEUX, A.C. THOMAS, V. BRANDEL, M. GENET, Journal of Nuclear Materials., **257 (2)**, 1998, pp. 108-117

[DEL 99] : F. DELAGE, O. BERTIN, Rapport CEA, Note technique NT SEP 99/761, 1999

[DEL 02] : F. DELAGE, C. CHAIRAT, C. DOMERGUE, T. RAVEL, Rapport CEA, Note technique, NT SEP 02/xxx, 2002

[DEV 94] : J.L. DEVAUX, P. DELAHAYE, Transactions of the American Nuclear Society, **70**, suppl., 1, 1994, pp .861-863

[DON 98] : L. DONNET, J. ADNAT, N. FAURE, P. BROS, P. BROSSARD, F. JOSSO, Proceedings of the 5th International information exchange meeting on actinide and fission product partitioning and transmutation (Paris (France)), 1998 ; OECD-NEA 1999, pp. 161-168

[DOW 88] : W. J. Mc DOWELL, Sep. Sci. and Technolog., **23 (12&13)**, 1988, pp. 1251

[DOZ 98] : J.F. DOZOL, A. GARCIA-CARRERA, H. ROUQUETTE, D. MARC, N. SIMON, V. LAMARE, RECOD 98, 5th International Conference on Recycling, Conditioning and Disposal (Nice (France)), 1998 ; Société Française d'Energie Nucléaire (SFEN, Paris (France)), 1998, pp. 754-761

[DRE 01] : B. DREVET, F. DEFOORT, M. DANIEL, J. BANCILLON, Y. DEXTRE, I. TOUET, Rapport CEA-Grenoble, Note technique DTEN n°37/2001, 2001

[DUH 98] : A. DUHART, Synthèse et caractérisation de membranes hybrides organo-minérales contenant des calixarènes. Application au traitement des effluents radioactifs, Thèse, 1998, Université de Montpellier II (France)

[FIE 87] : P.E. FIELDING, T.J. WHITE, Journal of Materials Research, **2 (3)**, 1987, pp.387-414

[FRU 99] : P. FRUGIER, Influence des variations de composition des vitrifiats de REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incineration d'Ordures Ménagères) sur leur comportement à long terme, Thèse, 1999, Université de Montpellier II (France)

[GAL 81] : S.A. GALLAGHER, G. J. MC CARTHY, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, **43**, 1981, pp. 1773-1777

[GAT 81] : B.M. GATEHOUSE, I.E. GREY, R.J. HILL, H.J. ROSSEL, *Acta crystallographica*, **37**, 1981, pp. 306-312

[GER 81] : I. H. GEROW, J. E. SMITH, M. W. DAVIS, *Sep. Sci. and Technolog.*, **16 (5)**, 1981, pp. 519

[GIN 94] : S. GIN, N. GODON, J.P. MESTRE, E.Y. VERNAZ, *Applied Geochemistry*, **9**, 1994, pp. 265-269

[GIR 90] : R GIRIEUD, N. KAROUBY-COHEN, *Rapport CEA, Note technique SPRC/LCPA 90-312*, 1990

[GRAN 85] : B. GRANBOW, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, **44**, 1985, pp. 15-21

[GRO 93] : J.P. GROUILLER, M. DELPECH, Y. THAON, *Rapport CEA, Note technique DER/SPRC, LEDC/93/433*, 1993

[GUE 82] : J. GUERON, *L'énergie nucléaire*, 317, 3^{ème} ed., Collection "Que sais-je?" (Paris PUF, Paris (France)), 1982

[GUE 00] : A. GUESDON, B. RAVEAU, *CNE du 29 Septembre 2000* (Paris (France))

[GUO 94] : J.K. GUO, B. ZHANG, X.X. HUANG, *Ceramics international*, **20**, 1994, pp. 287-292

[GUY 02] : C. GUY, F. AUDUBERT, J.E. LARTIGUE, C. LATRILLE, T. ADVOCAT, C. FILLET, *C.R. Physique*, **3**, 2002, pp. 827-837

[HAW 65] : M. HAWTHORNE, T. ANDREWS, *Chem. Commun.*, 1965, pp. 443-444

[HES 00] : N.J. HESS, F.J. ESPINOSSA, S.D. CONRADSON, W.J. WEBER, *Journal of Nuclear Materials*, **281**, 2000, pp. 22-33

[HIL 94] : C. HILL, J. F. DOZOL, V. LAMARRE, H. ROUQUETTE, S. EYMARD, B. TOURNOIS, J. VICENS, Z. ASFARI, C. BRESSOT, R. UNGARO, A. CASNATI, *J. Incl. Phenom.*, **19**, 1994, pp. 399

[HIL 00] : C. HILL, D. GUILLANEUX, X. HERES, N. BOUBALS, L. RAMAIN, Atalante 2000 (Avignon (France)), Les recherches scientifiques sur l'aval du cycle pour le 21^{ème} siècle (CEA Valhrô, Marcoule (France)), 2000 ; proceeding accessible par <http://www.cea.fr/conferences/Atalante2000/index.htm> (Section Posters : P3.26)

[HIT 96] : H. MIMURA, K. IJIMA, K. AKIBA, Journal of Nuclear Science and Technology, **34 (3)**, 1997, pp. 269-276

[IAE 89] : International Atomic Energy Agency, Safety principles and technical criteria for the underground disposal of high level radioactive wastes, Safety series n°99, Vienna, 1989

[IAE 93] : International Atomic Energy Agency, Vienna, Feasibility of Separation and Utilization of Caesium and Strontium from High Level Liquid Waste, Technical Reports Series, 356, 1993

[ITO 87] : N. ITOH, T. NAKAMURA, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **60**, 1987, pp.503-507

[JAC 87] : D. JACKSON, S.R. JONES, M.J. FULKER, N.G.M. COVERDALE, Journal of the Society for Radiological Protection, **7 (2)**, 1987, pp. 75-87

[JOU 97] : A. JOUAN, N. JACQUET-FRANCILLON, J.P. MONCOUYOUX, Verre, **3 (4)**, 1997, pp. 4-10

[KAL 97] : Y. KALUZNY, Nuclear Engineering and Design, **176 (1-2)**, 1997, pp. 167-170

[KON 00] : K. KONASHI, B. TSUCHIYA, M. YAMAWAKI, K. FUJIMURA, T. SANDA, M. TESHIGAWARA, ICENES 2000, Tenth International Conference on Emerging Nuclear Energy (NRG Petten, (Pays-Bas)), 2000, pp.244-250

[LAR 99] : I. MC LAREN, J. CIRRE, C.B. PONTON, Journal of the American Ceramic Society, **82 (11)**, 1999, pp. 3242-3244

[LAM 97] : V. LAMARE, C. BRESSOT, J.F. DOZOL, J. VICENS, Z. ASFARI, R. UNGARO, A. CASNATI, Separation science and technology, **32 (1-4)**, 1997, pp. 175-191

[LEW 93] : H.G. LEWIS, C.M. CASSIDY, 93' International conference on nuclear waste management and environmental remediation (Prague (République Tchèque)), 1993 ; Proceedings of the 1993 International conference on nuclear waste management and environmental remediation, R. Baschwitz, R. Kohout, J. Marek, P.I. Richter, S.C. Slate, American Society of Mechanical Engineers (New York (USA)), **3**, 1993, pp. 203-210

[LOI 92] : Loi n°91-1381 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs. Journal Officiel du 1^{er} janvier 1992, pp. 10-12

[LUM 94] : G.R. LUMPKIN, K.L. SMITH, M.G. BLACKFORD, K.P. HART, P. MCGLINN, R. GIÈRE, C.T. WILLIAMS, Transactions of the American Nuclear Society, **70**, suppl., no.1, 1994, pp. 879-85

[LUM 96] : G.R. LUMPKIN, K.L. SMITH, M.G. BLACKFORD, R. GIÈRE, C.T. WILLIAMS, Materials Research Society Symposia Proceedings, **412**, 1996, pp. 329-336

[LUM 01] : G.R. LUMPKIN, Journal of Nuclear Materials, **289**, 2001, pp. 136-166

[LID 92] : D.R. LIDE, Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edn. (CRC Press, Boca Raton (Florida (USA))), 1992-1993), Section 11

[MAD 95] : C. MADIC, J. BOURGES, J.F. DOZOL, AIP Conference Proceedings, 346, 1995, pp. 628-638

[MAL 00a] : R. MALMBECK, O. COURSON, G. PAGLIOSA, K. ROEMER, B. SAETMARK, J.P. GLATZ, Radiochimica Acta, **88 (12)**, 2000, pp. 865-871

[MAL 00b] : R. MALMBECK, C. APOSTOLIDIS, O. COURSON, R. MOLINET, G. PAGLIOSA, K. ROMER, B. SAETMARK, J.P. GLATZ, Euradwaste 1999, Radioactive Waste Management Strategies and Issues, Fifth European Commission, Eur. Communities (Luxembourg), 2000, pp. 335-340

[MAR 89] : Y. MARQUE, Transactions of the American Nuclear Society, **60**, 1989, p. 140

[MAS 00] : H. MASSON, C. REDONNET, B. LEROY, C. MEI, J. MISRAKI, Safewaste 2000, Nuclear waste: from research to industrial maturity (Montpellier (France)), 2000 ; Société Française d'Énergie Nucléaire (SFEN – Paris (France)), 2000, pp. 191-196

[MET 98] : H. METIVIER, L'Actualité Chimique, **2**, 1998, pp.24-31

[MIM 93] : H. MIMURA, K. IJIMA, K. AKIBA, Journal of Nuclear Science and Technology, **30 (11)**, 1993, pp. 1145-1152

[MIM 97] : H. MIMURA, K. IJIMA, K. AKIBA, Journal of Nuclear Science and Tcehnology, **34 (3)**, 1997, pp. 269-276

[MNC 01] : Rapport sur la faisabilité scientifique des matrices nouvelles de conditionnement des radionucléides à vie longue, Document CEA, Rapport technique, DEN/DDIN/DPRGD/2001/3

[MOY 97] : R. MOYER, Transactions of the American Nuclear Society, **77**, 1997, p.87

[NIE 95] : J.C. NIEL, Conférence sur les Déchets de l'Industrie Nucléaire, (Paris (France)), 1995 ; Société Française d'Energie Nucléaire (SFEN, Paris (France)), 1995, pp. 3-11

[NOU 89] : H. NOUGUIER, Y. MARQUE, Proceedings of an International Symposium, IAEA (Vienne (Autriche)), 1989, 1, pp.3-11

[OEL 02] : E. OELKERS, F. POITRASSON, Chemical Geology, **191**, 2002, pp.73-87

[ORL 96] : A.I. ORLOVA, V.I. PET'KOV, O.V. EGOR'KOVA, Radiochemistry, **38(1)**, 1996, pp. 13-19

[PAS 63] : P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie minérale (Mason, Paris (France)), tome IX, 1963

[PED 67] : C. J. PEDERSEN, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1967, pp. 7017

[RAI 91] : J. RAIS, P. SELUCKY, M. KYRS, J. Inorg. Nucl. Chem., **38**, 1976, pp. 1376

[RAT 00] : B. RAT, X. HERES, Atalante 2000 (Avignon (France)), Les recherches scientifiques sur l'aval du cycle pour le 21^{ème} siècle (CEA Valhrô, Marcoule (France)), 2000 ; proceeding accessible par <http://www.cea.fr/conferences/Atalante2000/index.htm> (Section Posters : P3.24)

[ROB 99a] : T. ROBIN, D. BERNACHE-ASSOLLANT, F. AUDUBERT, Journal of the European Ceramic Society, **20**, 1999, pp. 1231-1240

[ROB 99b] : T. ROBIN, D. BERNACHE-ASSOLLANT, F. AUDUBERT, Powder Technology, **103**, 1999, pp. 10-18

[ROB 00] : T. ROBIN, Etude du frittage de la solution solide $Pb_3(VO_4)_{2(1-x)}(PO_4)_{2x}$ dans le cadre du conditionnement de l'iode 129, Thèse, 2000, Université de Limoges (France)

[ROL 01] : L. ROLLAND, B. DREVET, F. DEFOORT, M. DANIEL, Y. DEXTRE, I. TOUET, Rapport CEA-Grenoble, Note technique DTEN n°101/2001, 2001

[ROU 01] : A. ROUZAUD, L. SECOURGEON, P. TIQUET, F. PAPIILLON, Waste Management Conference (WM - 2001), 2001 ; Journal-de-Physique.-4, **11(1)**, 2001, pp. 215-221

[ROY 82] : R. ROY, E.R. VANCE, J. ALAMO, Mat. Res. Bull, **17**, 1982, pp. 585-589

[ROY 83] : D.M. ROY, W. FEJUN, M.W. GRUTZECK, Advances in Ceramics, **8**, 1983, pp. 401-405

[SAI 00] : M. SAITO, V. APSE, T. ARTISYUK, A. SHMELEV, Journal of Nuclear Science and Technology, **37 (12)**, 2000, pp. 1024-1031

[SAL 95] : S. SALA, Réduction de la radiotoxicité des déchets nucléaires à vie longue : Etudes théoriques et stratégiques de la transmutation des actinides mineurs et des produits de fission dans les réacteurs nucléaires, Thèse, 1995, Université de Provence (France)

[SEL 91] : P. SELUCKY, J. RAIS, M. KYRS, L. KADLECOVA, J. Radioanal. Nucl. Chem., **148**, 1991, pp. 227

[SER 96] : V. SERE, Géochimie des minéraux néoformés à Oklo (Gabon), histoire géologique du bassin d'Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs, Thèse, 1996, Université de Paris VII (France)

[SOU 01] : S. SOULET, J. CARPENA, J. CHAUMONT, O. KAITASOV, M.O. RUAULT, J.C. KRUPA, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials-and Atoms), **184 (3)**, 2001, pp. 383-390

[SOX 03] : Le test en soxhlet répond aux normes AFNOR X30-403 (France), ISO-16737 (International), MCC-5 (USA)

[STE 96] : S.V. STEFANOSKII, O.A. KNYAZEVA, S.V. YUDINTSEV, B.S. NIKONOV, B.I. OMEL'YANENKO, R.A. DAY, E.R. VANCE, Journal of Advanced Materials, **3 (3)**, 1996, pp. 268-274

[STR 79] : D. M. STRACHAN, W. W. SCHULZ, Ceramic Bulletin, **58 (9)**, 1979, pp. 865-871

[TAY 88] : P. TAYLOR, S. D. DEVAAL, D. G. OWEN, Canadian Journal of Chemistry, **67**, 1989, pp.76-81

[TEI 88] : J. TEILLAC, Les déchets nucléaires, 2385, 1^{ère} ed. ,Collection "Que sais-je?" (Paris PUF, Paris (France)), 1988

[TRO 98] : L. TROTIGNON, M.H. FAURE, M. CRANGA, H. PEYCELON, Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, 1998

[TRO 00] : E. TRONCHE, Rapport CEA, Note technique NT/SSP/2000-07, 2000

[UCH 96] : G. UCHIYAMA, T. ASAKURA, M. WATANABE, S. FUJINE, M. MAEDA, TOPSEAL 96, International Topical Meeting. Demonstrating the Practical Achievements of Nuclear Waste Management and Disposal, Eur. Nucl. Soc (Berne, Suisse), vol. 2, 1996, pp. 75-78

[UCH 98a] : G. UCHIYAMA, T. ASAKURA, S. HOTOKU, S. FUJINE, RECOD 98, 5th International Conference on Recycling, Conditioning and Disposal (Nice (France)), 1998 ; Société Française d'Énergie Nucléaire, SFEN (Paris (France)), 1998, pp. 393-400

[UCH 98b] G. UCHIYAMA, S. HOTOKU, M. WTANABE, NUCEF 98 (Hitachinaka, Ibaraki (Japan)), 1998 ; Proceedings of the 2nd NUCEF international symposium, 1999, pp. 508-518

[UNG 94] : R. UNGARO, A. CASNATI, F. UGOZZOLI, A. POCHINI, J.F. DOZOL, C. HILL, H. ROUQUETTE, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33 (14)**, 1994, pp. 1506-1509

[VAN 82] : E.R. VANCE, B.E. SCHEETZ, M.W. BARNES, B.J. BODNAR, *Studies of pollucite, The scientific basis for nuclear waste management* (Stephen V. Topp, Elsevier, Amsterdam (Pays-Bas)), 1982

[VAN 84] : E.R. VANCE, P.J. ANGEL, B.D. BEGG, R.A. DAY, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **333**, 1984, pp. 293-298

[VER 92] : E.Y. VERNAZ, N. GODON, *Applied Geochemistry, Suppl.* **1**, 1992, pp. 13-22

[WHI 84] : T.J. WHITE, *American mineralogist*, **69**, 1984, pp. 1156-1172

[WIL 96] : C.T. WILLIAMS, R. GIÈRE, *Bulletin of the Natural History Museum (London (Geol.))*, **52**, 1996, pp. 1-24

[XU 01] : H. XU, A. NAVROTSKY, M.L. BALMER, Y. SU, E. R. BITTEN, *Journal of the American Ceramic Society*, **84 (3)**, 2001, pp. 555-560

[XU 02] : H. XU, A. NAVROTSKY, M.L. BALMER, Y. SU, *J. Am Ceram. Soc.*, **85 (5)**, 2002, pp. 1235-1242

[YAN 87] : K. YANAGISAWA, M. NISHIOKA, N. YAMASAKI, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **24 (1)**, 1987, pp. 51-60

[YON 02] : K. YONG NAM, H. CHI YOUNG, K. JONG KYUNG, P. WON SEOK, *Transactions of the American Nuclear Society*, **86**, 2002 p. 428

[ZYR 96] : V.N. ZYRIANOV, E.R. VANCE, *Material Research Society Symposium (Boston (Maryland – USA))*, 1996

Partie II : Conditionnement du césium dans les apatites

Chapitre 4 : Le choix des apatites

1. Généralités sur les apatites

Les apatites sont des minéraux de formule générale :

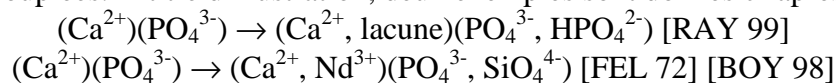


Me représente le plus souvent un cation divalent, XO_4 un groupement trivalent et Y un anion monovalent. Les apatites les plus répandues dans le milieu naturel sont les apatites phosphocalciques fluorées, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, base de l'industrie des phosphates. Le tableau 2.1 donne un aperçu non exhaustif des différentes substitutions pouvant être relevées sur les sites Me, XO_4 et Y.

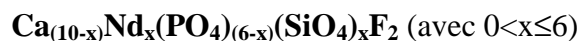
Me	XO_4	Y
Ca^{2+}	PO_4^{3-}	OH^-
Cd^{2+}	AsO_4^{3-}	F^-
Sr^{2+}	VO_4^{3-}	Cl^-
Ba^{2+}	MnO_4^{3-}	Br^-
Pb^{2+}	...	I^-
...		...

Tableau 2.1 : Exemples non exhaustifs de substitutions dans la structure des apatites

Certaines substitutions peuvent engager des groupements avec une charge électrique différente de celle habituellement rencontrée sur ce site (REE^{3+} en substitution de Ca^{2+} , CO_3^{2-} en substitution de OH^- ,...). L'électroneutralité de la structure est alors obtenue par des substitutions couplées. A titre d'illustration, deux exemples sont donnés ci-après :



Ce dernier cas correspond à celui des britholites au néodyme dont il sera question par la suite. La formule générale de celles-ci peut s'écrire :



Le terme "britholite" désigne de fait une apatite silicatée (en toute rigueur : $\text{Si/P} > 1$). Elle est obtenue à partir de la formule générale des apatites dans laquelle un groupement XO_4 est remplacé par un groupement SiO_4 tétravalent avec incorporation simultanée d'un élément trivalent sur les sites Me.

La plupart des apatites cristallisent dans le système hexagonal avec un groupe spatial de symétrie $\text{P6}_3/\text{m}$ [KLE 65]. Les tétraèdres XO_4 définissent le squelette de la structure

apatitique. En effet, à l'inverse des sites Me ou Y, aucune lacune n'a jamais été observée sur les sites XO_4 [LAC 83]. Ils délimitent au sein de la maille cristalline deux types de tunnels notés I et II. Le tunnel de type I a un diamètre approximatif de 2,5 Å et est occupé par quatre cations Me (Me_I). Il est situé sur un axe ternaire de la structure et les sites des cations Me_I ont une symétrie Ch . Le second tunnel, de diamètre compris entre 3 et 4,5 Å, accueille le complément des cations Me, soit six cations Me_{II} dont les sites ont une symétrie Cs . Les cations Me_{II} sont situés en périphérie du tunnel et sont organisés sous la forme de triangles équilatéraux décalés de 60° et placés aux côtes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ suivant l'axe de symétrie 6 hélicoïdal (axe c de la maille hexagonale). En fonction de leur nature, les anions Y^- vont occuper des positions diverses le long de cet axe. Ils bénéficient d'une grande mobilité. Une représentation de ce tunnel est donnée sur la figure 2.1.

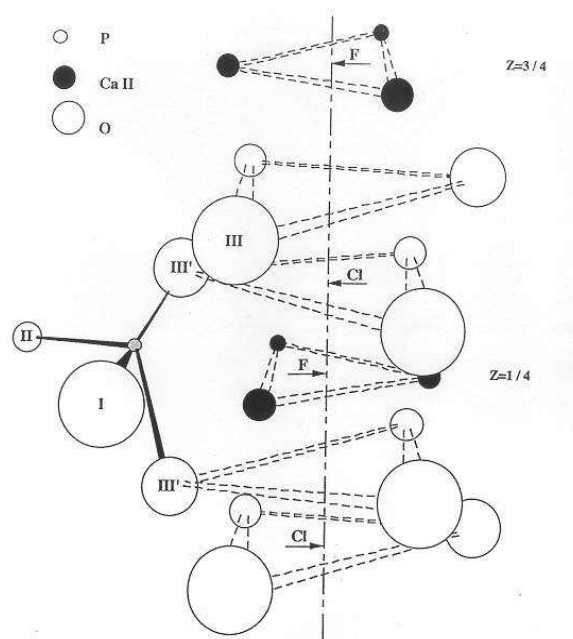


Figure 2.1 : Représentation des tunnels de type II d'une apatite phosphocalcique (d'après [ELL 75])

Il découle d'après la formule théorique de l'apatite que le rapport idéal Me/XO_4 vaut 1,667. En chimie du solide, ce rapport permet de définir la famille des apatites. La valeur des paramètres de maille, la position des ions, en particulier dans les tunnels, leur répartition entre les sites de type I et de type II, la déformation des angles et des longueurs de liaison sont bien évidemment reliées à la nature des ions substituants : rayon ionique, charge, polarisabilité, électronégativité, etc... . Les grandeurs thermodynamiques comme la solubilité, l'enthalpie de formation vont, elles aussi, dépendre de ces substitutions.

2 Propriétés des apatites

Ces propriétés dépendent de la composition étudiée. Trois d'entre elles présentent un intérêt particulier pour le conditionnement des déchets nucléaires :

- La stabilité en température.

- La stabilité en milieu neutre ou alcalin.
- La stabilité sous rayonnements radioactifs.

2.1 Stabilité en température

Si l'hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, constituant minéral des os, est déjà stable jusqu'à 1000°C [TRO 72], des compositions fluorées et comportant des ions silicates comme les britholites peuvent conserver leur intégrité jusqu'à 1500°C [DZY 82]. Cette stabilité thermique prend toute son importance si on considère le pouvoir thermogène du césium.

2.2 Stabilité en milieu neutre ou alcalin

Le produit de solubilité des apatites obtenues par précipitation est très faible [MOR 74] [MOR 77] (tableau 2.2).

Apatite (formule chimique)	Produits de solubilité
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\approx 10^{-61}$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$\approx 10^{-60}$

Tableau 2.2 : Produits de solubilité de la fluorapatite et de l'hydroxyapatite obtenues par précipitation ($T = 37^\circ\text{C}$)

Il diminue quand la température augmente [VAL 68] : on parle alors d'une solubilité rétrograde. Ceci concourt par conséquent à une bonne tenue même à température élevée. La solubilité des apatites dépend également du pH. En effet, l'apatite phosphocalcique est plus soluble en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique. Or, le pH en conditions de stockage, à 25°C , pour, par exemple, une argile de type FoCa 7 est de 7,5 [TRO 03] ce qui correspond à un domaine où l'apatite est très peu soluble.

2.3 Stabilité sous rayonnements radioactifs

Sur le site d'Oklo au Gabon, siège de réactions nucléaires naturelles survenues il y a plusieurs millions d'années, des apatites contenant des quantités importantes d'actinides issues des réactions de fission ont été mises à jour [CAR 94]. A la différence de beaucoup d'autres minéraux, celles-ci, en dépit des fortes doses d'irradiation accumulées, ont conservé leur caractère cristallin. En effet, les apatites présentent une structure telle que les dégâts d'irradiation sont instables. Ainsi, les particules α , émises lors de la désintégration des actinides, déposent dans leur environnement une énergie capable de restaurer les dégâts occasionnés par le recul des noyaux fils. On parle alors d'un recuit α . De plus, une augmentation de la température suffit pour que les atomes déplacés par les fragments de fission ou par les particules alpha reviennent à leur position initiale (recuit thermique). Ce phénomène porte le nom d'autoguérison des défauts [FLE 75]. Parmi les matériaux connus, les apatites sont parmi ceux pour lesquels la température nécessaire à cette restauration de

l'édifice cristallin est la plus basse. Ces observations attestent de la stabilité de ces matériaux sur des échelles de temps géologiques en milieu ionisant.

Dans le cas du conditionnement spécifique du césium, seule la résistance à une irradiation du type β, γ est à considérer. Or, les travaux de WEBER [WEB 82] sur la tenue aux émissions β et γ de la britholite de composition $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ont montré qu'il n'y avait pas de modification des paramètres de maille pouvant être attribuée à une désorganisation profonde du réseau. Ceci présage donc d'un bon comportement de la structure apatitique lors de la désintégration du césium.

L'ensemble de ces propriétés fait des apatites un matériau de choix pour le conditionnement des radionucléides et en particulier le confinement spécifique du césium.

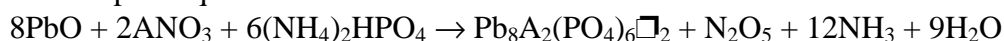
3. Incorporation du césium dans la maille des apatites : revue bibliographique

Une étude bibliographique sur l'incorporation du césium dans la structure des apatites montre que ce sujet reste peu documenté. En effet, seuls trois auteurs y font référence :

- Les travaux de KRYUKOVA et al. [KRY 93] relatent en particulier la synthèse de chloroapatites strontiques ou barytiques contenant du césium représentées par les formules $\text{Cs}_x\text{Sr}_{10-2x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ et $\text{Cs}_x\text{Ba}_{10-2x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ($0 \leq x \leq 2$). Elles sont synthétisées par fusion des chlorures des différents cations avec un phosphate de césium dans un excès de CsCl à $750-800^\circ\text{C}$. Le chlorure de césium constituant la gangue est ensuite éliminé par lavage pour extraire les monocristaux d'apatite. Les diagrammes de diffraction X obtenus confirment la présence d'une structure apatitique dont le volume de maille et la densité semblent augmenter avec le taux de césium incorporé. Aucun changement structural n'est mis en évidence après calcination à 1200°C pendant 30 heures. Les échantillons ainsi synthétisés sont densifiés par frittage naturel puis soumis à un test de lixiviation. Les conditions de frittage consistent en un compactage du matériau pulvérulent suivi d'une calcination à 1200°C pendant 30 heures. Dans le cas des apatites au strontium pour lesquelles x est égal à 1,5, le taux de densification atteint 88%. Après une période de 10 à 15 jours d'exposition en soxhlet (régime dynamique avec un cycle de 50 à 55 minutes, $T=95^\circ\text{C}$), les vitesses de relâchement en solution des différents éléments tendent vers une constante. Cette constante vaut $10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$ pour le césium et le strontium. On notera qu'aucune donnée sur la synthèse ou la caractérisation des apatites barytiques n'est fournie par ces auteurs.

Quelques réserves peuvent être émises quant à ces résultats. En effet, la quantité de césium labile après réaction qui est dissoute en même temps que la gangue n'est pas connue. De plus certaines conditions opératoires, tenant principalement à la nature du phosphate de césium utilisé et les rapports stœchiométriques des différents réactifs, ne sont pas précisées ce qui ne permet pas de reproduire cette expérience.

- S'intéressant aux pyromorphites (apatites contenant du plomb), WONDRATSCHEK [WON 63] décrit les conditions de synthèse par voie sèche de plusieurs de ces composés qui, pour certains, contiennent des ions alcalins en substitution du plomb. La réaction est alors décrite par l'équation bilan suivante :



(A = Na, K, Rb, Cs ; □ : lacune)

Pour A = Na, K, Rb, une seule phase de structure apatitique est obtenue. En revanche, dans le cas du césium un matériau polyphasé est formé. Celui-ci est majoritairement constitué d'un phosphate de plomb de formule $Pb_3(PO_4)_2$ et d'une apatite minoritaire de paramètres de maille supérieurs à ceux de $Pb_8Rb_2(PO_4)_6□_2$ ce qui semble indiquer une incorporation effective du césium dans cette phase. Le faible rendement de réaction mis en évidence au cours de cette expérience ne permet pas d'exploiter cette réaction dans le cadre de l'étude qui nous intéresse ici.

- SENAMAUD [SEN 99a] a étudié l'incorporation du césium dans certains des termes de la solution solide britholite/apatite. Trois compositions ont été investiguées :
 - Un pôle entièrement phosphaté (apatite) correspondant à la formule $Ca_8NdCs(PO_4)_6F_2$.
 - Un pôle entièrement silicaté (britholite) de composition $Ca_2Nd_7Cs(SiO_4)_6F_2$.
 - Un pôle phosphosilicaté (britholite) à un groupement silicate par maille : $Ca_7Nd_2Cs(PO_4)_5(SiO_4)F_2$.

Cet auteur a démontré que le césium pouvait être introduit localement jusqu'à 5% en masse dans ces structures, par un procédé de frittage sous charge. Cependant la présence de phases secondaires solubles riches en césium semble rédhibitoire pour un conditionnement sûr.

Cette dernière étude, la plus complète des trois citées, est reprise ici dans l'objectif d'obtenir un matériau monophasé. Ceci doit permettre de statuer sur la potentialité de cette matrice pour le conditionnement spécifique du césium.

Chapitre 5 : Incorporation du césium dans les apatites : synthèse à partir d'une "fluorapatite lacunaire" obtenue par voie sèche

Le protocole de synthèse utilisé est celui mis au point par SENAMAUD et al. [SEN 99a] [SEN 99b]. Plusieurs formulations ont été étudiées. Celles-ci sont décrites dans le tableau 2.3.

Formulation	Abréviation	% de césium en masse
$\text{Ca}_7\text{Nd}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{FO}_{0,5}$ (*)	Ca-Brith10	10,26
$\text{Ca}_{8,10}\text{Nd}_{1,54}\text{Cs}_{0,36}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_{1,82}\text{O}_{0,18}$	Ca-Brith4	4,00
$\text{Ca}_8\text{NdCs}(\text{PO}_4)_6\text{FO}_{0,5}$ (*)	Ca-Ap11	11,13
$\text{Ca}_{9,18}\text{Nd}_{0,49}\text{Cs}_{0,32}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1,84}\text{O}_{0,16}$	Ca-Ap4	4,00
$\text{Ba}_8\text{NdCs}(\text{PO}_4)_6\text{FO}_{0,5}$	Ba-Ap7	6,74

Tableau 2.3 : Compositions étudiées dans le cadre de l'incorporation du césium dans la structure des apatites

Les compositions signalées par le symbole (*) ont déjà été décrites en partie par SENAMAUD [SEN 99a]. Certaines données de cet auteur seront ainsi signalées lorsque nous y ferons référence.

1 Protocole opératoire

La synthèse de ces matériaux est effectuée en deux étapes. La première consiste en une calcination des différents réactifs, sans le césium, pour former un précurseur, noté par un symbole "Pr" précédant l'abréviation de l'apatite. C'est une étape de décomposition des carbonates, nitrates ou hydroxydes qui permet d'amorcer la réaction. A ce précurseur, on ajoute ensuite du carbonate de césium, puis l'ensemble est calciné pour atteindre la stoechiométrie visée.

2 Synthèse des précurseurs

2.1 Réactions bilans

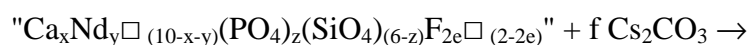
La synthèse des précurseurs est décrite par l'équation bilan suivante :



Remarque : la même équation peut être écrite dans le cas du baryum

Le symbole " \square " dans l'écriture de ces différents précurseurs représente une lacune dans la structure de l'apatite. Bien que ces composés lacunaires n'aient aucune existence physique en tant qu'entité monophasée pour les conditions opératoires utilisées, cette représentation schématique permet d'alléger leur écriture. Cette convention sera utilisée dans la suite de ce document.

Suivant ce principe, les équations bilans qui traduisent la réaction des différents précurseurs avec le carbonate de césium s'écrivent alors :



avec : $2 \cdot f = 10 - x - y$ (équation de conservation du césium)

Le tableau 2.4 donne la valeur des différents coefficients pour les deux équations précédentes suivant les compositions retenues.

Formulation	a	b	c	d	e	f
1 - Ca₇Nd₂Cs(PO₄)₅SiO₄FO_{0.5}	2,5	1,5	1	1	0,5	0,5
2 - Ca_{8.1}Nd_{1.54}Cs_{0.36}(PO₄)₅SiO₄F_{1.82}O_{0.18}	2,5	2,19	1	0,77	0,91	0,18
3 - Ca₈NdCs(PO₄)₆FO_{0.5}	3	1,5	0	0,5	0,5	0,5
4 - Ca_{9.18}Nd_{0.49}Cs_{0.32}(PO₄)₆F_{1.84}O_{0.16}	3	2,26	0	0,245	0,92	0,16
5 - Ba₈NdCs(PO₄)₆FO_{0.5}	3	1,5	0	0,5	0,5	0,5

Tableau 2.4 : Valeur des coefficients des équations bilans de la synthèse des différentes apatites

La pureté des réactifs est contrôlée avant utilisation par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique associée à une analyse thermodifférentielle (ATD/ATG).

L'oxyde de néodyme est préalablement calciné à 1000°C pendant une heure et le carbonate de césium déshydraté à 300°C avant pesée. Les réactifs sont ensuite mélangés et broyés en proportions stœchiométriques dans des mortiers en porcelaine en présence d'acétone jusqu'à obtenir la consistance d'une pâte, ceci afin d'assurer une meilleure homogénéité. L'excédent d'acétone est finalement évaporé par séchage à l'étuve, à 100°C, pendant 3 heures environ.

2.2 Suivi des réactions de synthèse des précurseurs par ATG

Les réactions de synthèse des précurseurs ont été suivies par ATG pour déterminer la température minimale correspondant aux derniers départs gazeux et leur limite supérieure de stabilité. L'échantillonnage a porté sur environ 50 mg de matière. Les pertes de masse expérimentalement observées ont été comparées à celles, théoriques, déduites des équations

bilans. Cette démarche est illustrée sur l'exemple de Pr-Ca-Brith4 (figure 2.2). Le tableau 2.5 résume l'ensemble de ces données.

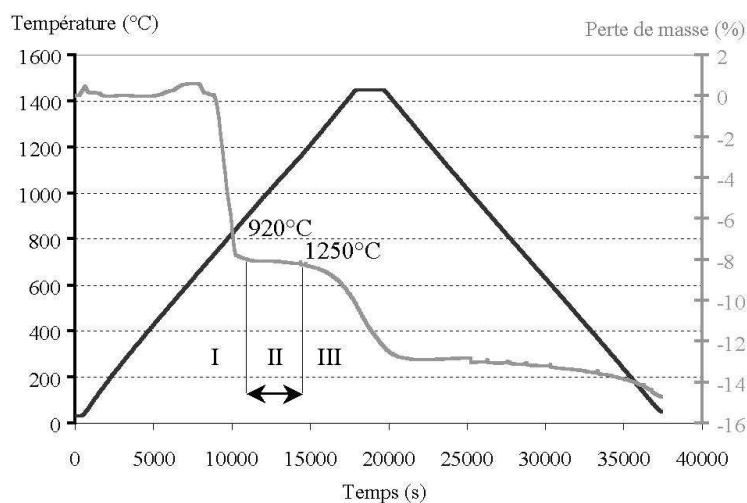


Figure 2.2 : Etude ATG de la synthèse de Pr-Ca-Brith4 : I, décomposition des réactifs ; II, plage de calcination exploitable ; III, décomposition

Précurseur	Perte de masse attendue (%)	Perte de masse observée (%)	Température minimale de fin de décomposition des réactifs (°C)	Limite de stabilité (°C)	Choix de la température de calcination (°C)
Pr-Ca-Brith10	5,41	5,34	860	1500	1400 1500
Pr-Ca-Brith4	7,74	8,22	920	1250	1200
Pr-Ca-Ap11 (*)	5,89	n.p.	n.p.	n.p.	1400
Pr-Ca-Ap4	8,69	8,27	860	1250	1200
Pr-Ba-Ap7	3,48	3,68	950	1300	1200

(*) extrait de [SEN 99a] ; n.p.: valeurs non précisées

Tableau 2.5 : Données relatives à l'étude ATG des précurseurs

Comme on peut le constater, il y a un bon accord entre perte de masse théorique et perte de masse expérimentale. Les différences observées sont dans tous les cas inférieures à 0,5%. On montre également que la stabilité thermique dépend de la formulation. Ainsi, pour deux compositions voisines comme Pr-Ca-Brith4 et Pr-Ca-Brith10, la différence de cations sur les sites Me suffit à générer des températures de décomposition distinctes (1250 et 1500°C, respectivement).

Les réactions de synthèse des apatites au césium sont réalisées par voie sèche ce qui implique la diffusion des atomes au niveau local dans les grains de réactif. Elles sont donc favorisées par la faible taille des grains et surtout par un nombre limité d'espèces réagissantes. Le

nombre minimum de phases pour chaque précurseur a été déterminé par DRX dans la gamme de stabilité thermique.

2.3 Suivi par DRX de l'évolution des précurseurs en fonction de la température

2.3.1 Evolution thermique de Pr-Ca-Brith10

Les échantillons sont calcinés durant 6 heures à la température choisie, refroidis, puis analysés par diffraction des rayons X. Un exemple d'évolution thermique est présenté ci-après pour la composition Pr-Ca-Brith10 pour une température de calcination comprise entre 1000 et 1500°C (figure 2.3).

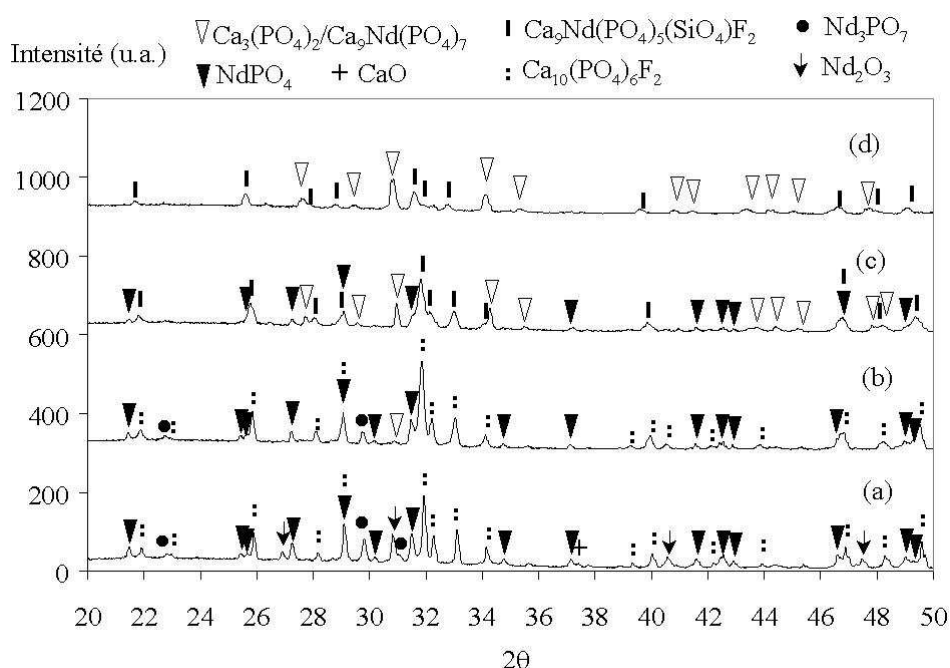


Figure 2.3 : Evolution des phases détectées par DRX en fonction de la température de calcination pour la composition Pr-Ca-Brith10 et pour une température de calcination telle que $1000^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$: 1000°C-6h (a), 1200°C-6h (b), 1400°C-6h (c), 1500°C-6h (d)

Le tableau 2.6 dresse l'inventaire des phases identifiées sur l'ensemble de la gamme thermique explorée ($800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$).

Calcination	Phases détectées par DRX
800°C-6h	Nd ₂ O ₃ (M), Ca ₂ P ₂ O ₇ (m), CaF ₂ (m), CaO (m), Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (t)
1000°C-6h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M), Nd ₂ O ₃ (M), NdPO ₄ (M), Nd ₃ (PO ₄)O ₃ (M), CaO (m)
1200°C-6h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M), NdPO ₄ (M), Ca ₃ (PO ₄) ₂ (t), Nd ₃ (PO ₄)O ₃ (m)

1400°C-6h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M), NdPO ₄ (M), Ca ₃ (PO ₄) ₂ (M)
1500°C-6h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M), Ca ₃ (PO ₄) ₂ (M)

M : majoritaire ; m : minoritaire ; t : traces

Tableau 2.6 : Evolution des phases détectées par DRX en fonction de la température de calcination pour la composition Pr-Ca-Brith10

Remarque 1 : La silice, qui est utilisée sous sa variété amorphe, n'est pas détectée par cette technique analytique.

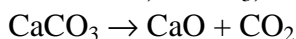
Remarque 2 : Les raies de diffraction correspondant à la phase Ca₃(PO₄)₂ (JCPDS 09-0169) peuvent également appartenir à un composé analogue de formule Ca₉Nd(PO₄)₇ (JCPDS 45-0346). Afin de ne pas surcharger l'écriture du tableau, seule la première formule a été arbitrairement retenue. Ceci ne présage en rien de la nature réelle du composé.

Remarque 3 : La formule donnée pour l'apatite ne suppose pas que le taux réel d'incorporation en néodyme soit de un pour neuf Ca. La formule Ca₉Nd(PO₄)₅(SiO₄)F₂ correspond donc seulement à l'identification issue de la comparaison avec le fichier JCPDS.

L'interprétation proposée pour cette évolution est la suivante :

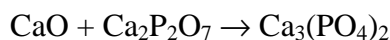
- 800°C

On observe la décarbonatation de la calcite, CaCO₃, suivant la réaction :

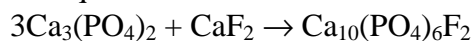


Cette décarbonatation intervient entre 600 et 800°C.

On assiste ensuite à une réaction partielle de la chaux ainsi formée avec le di-phosphate de calcium selon :



Le phosphate tricalcique réagit immédiatement avec le fluorure de calcium pour former une fluorapatite phosphocalcique :



Cette dernière réaction a été décrite par WALLAEYS et al. [WAL 52].

- 1000°C – 1200°C

La présence de phosphates de néodyme de rapport Nd/P supérieur à 1, comme Nd₃(PO₄)O₃, s'explique par un défaut en phosphore. Celui-ci a, en effet, été consommé pour la synthèse de la fluorapatite phosphocalcique. La réaction à l'origine de la formation de ces phosphates n'a pas été clairement identifiée. Elle demanderait pour cela, une étude plus précise du diagramme de phase Ca₂P₂O₇ – Nd₂O₃ qui n'a pas été entreprise dans le cadre de ce travail.

- 1400°C

L'augmentation du volume de maille de la phase de structure apatitique traduit l'incorporation de la silice sous forme de groupement silicates, plus volumineux que les groupements phosphates, pour former par réaction avec les phosphates de néodyme, une britholite. Les paramètres de la maille hexagonale valent :

$$a=9,409 \text{ (3) } \text{Å}$$

$$c=6,905 \text{ (3) } \text{Å}$$

Or, l'évolution du volume de maille en fonction du taux de substitution au sein de la solution solide apatite-britholite Ca_(10-x)Nd_x(PO₄)_(6-x)(SiO₄)_xF₂ (avec 0<x≤6) obéit à une loi linéaire [BOY 98] :

$$V(\text{en } \text{Å}^3)=4,575*x+525,175$$

$$x : \text{taux de substitution de la solution solide } \text{Ca}_{(10-x)}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{(6-x)}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2 \text{ (} 0 \leq x \leq 6 \text{)}$$

On en déduit donc que le taux d'incorporation du néodyme dans la structure apatitique de ce précurseur est de 0,92.

- 1500°C

On constate la disparition des raies de diffraction correspondant à la monazite, NdPO_4 . La mauvaise définition des raies de diffraction de l'apatite n'autorise pas un calcul des paramètres de maille de façon à vérifier l'augmentation du taux d'incorporation en néodyme. Pour expliquer la consommation de monazite, une réaction entre $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et NdPO_4 peut également être envisagée :



La synthèse de $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_7$ à partir de ces réactifs est en effet décrite par LAZORYAK et al. [LAZ 91]. La diffraction des rayons X ne nous permet pas à elle seule de trancher en faveur d'un enrichissement de l'apatite en néodyme ou de la formation de $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_7$.

A ce stade, on constate que la composition du précurseur dépend fortement de la température. En conséquence, les études de réactivité pour la synthèse des apatites au césium ont été effectuées systématiquement sur un même lot de poudre calciné à une température donnée.

2.3.2 Caractérisation des précurseurs par DRX

Les figures 2.4, 2.5, 2.6 représentent les diffractogrammes de Pr-Ca-Brith4, Pr-Ca-Ap4 et Pr-Ba-Ap7 pour les conditions de calcination déterminées à partir des données ATG (cf. tableau 2.5).

Remarque : la composition Pr-Ca-Brith10 a déjà été illustrée sur la figure 2.3 (diagrammes c et d).

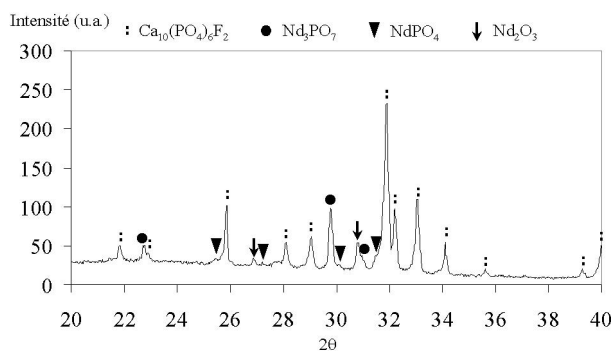


Figure 2.4 : Diagramme DRX de Pr-Ca-Brith4 obtenu par calcination à 1200°C pendant 6 heures

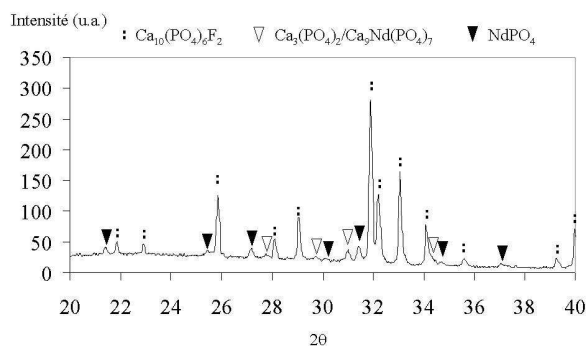


Figure 2.5 : Diagramme DRX de Pr-Ca-Ap4 obtenu par calcination à 1200°C pendant 6 heures

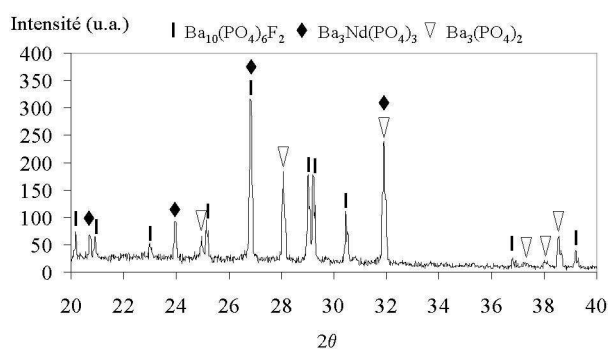


Figure 2.6 : Diagramme DRX de Pr-Ba-Ap7 obtenu par calcination à 1200°C pendant 6 heures

Ces données révèlent le caractère polyphasé des précurseurs quelle que soit la composition considérée.

Conclusion

L'étude des précurseurs a souligné qu'en dépit d'une stœchiométrie appropriée (absence de volatilisations), ceux-ci ne peuvent être physiquement décrits par une fluorapatite lacunaire monophasée. De fait, leur composition résulte d'une recombinaison complexe des différents éléments en fonction de la température qui se traduit par la formation d'un matériau hétérogène. Pour favoriser la réactivité avec le carbonate de césium, les conditions de calcination retenues correspondent au nombre minimum de phases identifiées sur la base de la caractérisation par diffraction des rayons X pour le domaine de stabilité thermique. Le tableau 2.7 détaille ce résultat.

Précurseur	Calcination	Phases détectées par DRX
Pr-Ca-Brith10	1400°C-6h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M), NdPO ₄ (M), Ca ₃ (PO ₄) ₂ (M)
	1500°C-6h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M), Ca ₃ (PO ₄) ₂ (M)
Pr-Ca-Brith4	1200°C-6h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M), Nd ₃ (PO ₄)O ₃ (M), Nd ₂ O ₃ (M), NdPO ₄ (m)
Pr-Ca-Ap11 (*)	1400°C-6h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M), Ca ₃ (PO ₄) ₂ (M), NdPO ₄ (m)
Pr-Ca-Ap4	1200°C-6h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M), Ca ₃ (PO ₄) ₂ (m), NdPO ₄ (m)
Pr-Ba-Ap7	1200°C-6h	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M), Ba ₃ (PO ₄) ₂ (M), Ba ₃ Nd(PO ₄) ₃ (M)

M : majoritaire; m : minoritaire; (*) : données extraites de [SEN 99a]

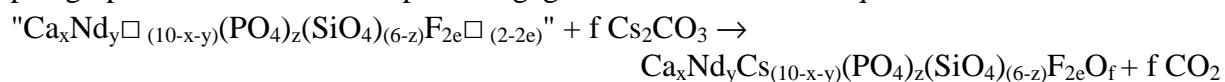
Tableau 2.7 : Composition des différents précurseurs utilisés pour les études de réactivité avec le carbonate de césium

Remarques : Les mêmes remarques déjà évoquées pour le tableau 2.6 prévalent ici.

Deux températures de calcination ont été testées pour Pr-Ca-Brith10 (1400 et 1500°C). Les deux compositions seront distinguées par les abréviations Pr1400-Ca-Brith10 et Pr1500-Ca-Brith10

3. Synthèse des poudres d'apatites au césium

La réaction des précurseurs avec le carbonate de césium a été décrite dans le paragraphe 2.1. Elle se traduit par le dégagement de CO₂ selon l'équation bilan :



avec : $2*f = 10-x-y$

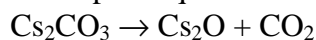
La valeur des différents coefficients a été donnée dans le tableau 2.4 pour chaque composition.

Avant d'aborder l'étude de la réactivité proprement dite, quelques remarques préliminaires concernant le carbonate de césium s'imposent :

- Ce composé est fortement hygroscopique, ce qui implique de le calciner systématiquement à 300°C pendant une heure avant pesée. En dépit de cette précaution,

on observe sur la courbe ATG (figure 2.7) une légère perte de masse pour $T < 200^{\circ}\text{C}$ associée à des pics endothermiques, qui correspond à la déshydratation du réactif.

- Sa température de fusion, déterminée par ATD, est de 800°C . A partir de 860°C , la décomposition de ce réactif se traduit par l'équation bilan :



Or, à cette température, l'oxyde de césium formé est volatil et on observe finalement une perte de masse de presque 100% (figure 2.7).

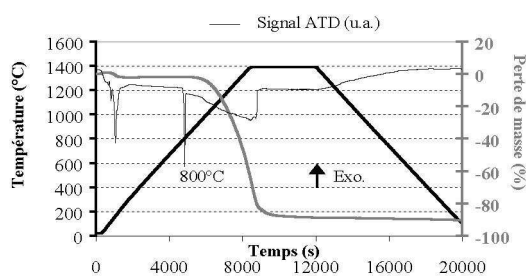


Figure 2.7 : ATD/ATG de Cs_2CO_3

On en déduit donc un critère de réactivité important : la réaction avec le précurseur doit intervenir pour une température inférieure à $800\text{-}860^{\circ}\text{C}$ sous peine d'entraîner des pertes importantes en césium par volatilisation.

De façon à assurer une meilleure homogénéité, le mélange/broyage entre les précurseurs et Cs_2CO_3 est effectué dans l'acétone.

3.1 Analyse de la réactivité par ATG

Les réactions ont été suivies par ATG pour déterminer le domaine de température correspondant à la réaction des précurseurs avec le carbonate de césium. Les figures 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 illustrent l'allure des thermogrammes obtenus pour les différents précurseurs.

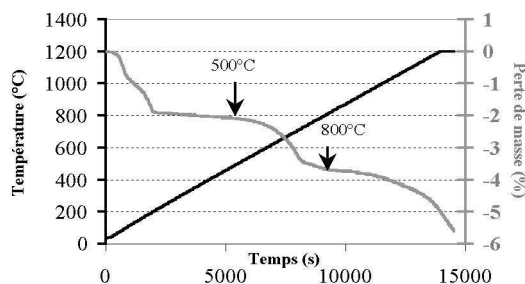


Figure 2.8 : ATG du mélange entre Pr1400-Ca-Brith10 et Cs_2CO_3

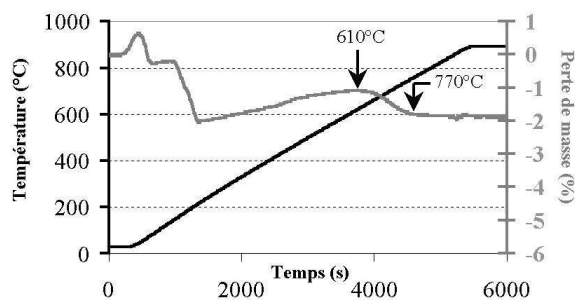


Figure 2.9 : ATG du mélange entre Pr1500-Ca-Brith10 et Cs_2CO_3

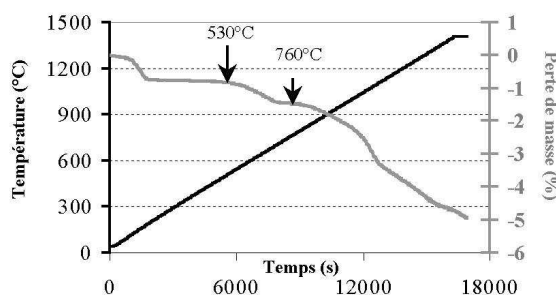


Figure 2.10 : ATG du mélange entre Pr-Ca-Brith4 et Cs_2CO_3

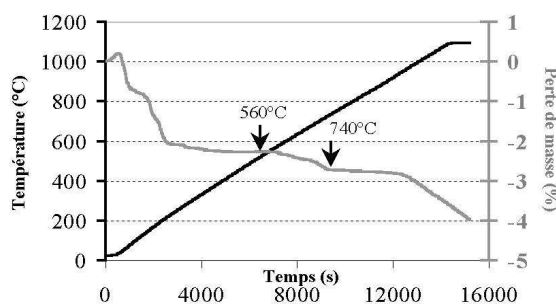


Figure 2.11 : ATG du mélange entre Pr-Ca-Ap4 et Cs_2CO_3

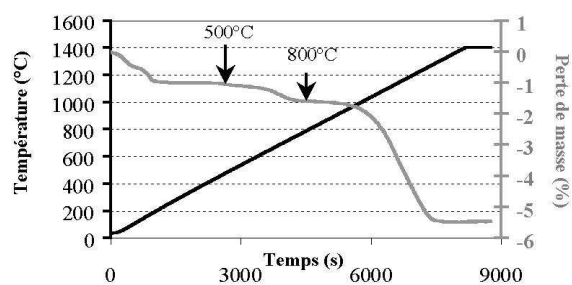


Figure 2.12 : ATG du mélange entre Pr-Ba-Ap7 et Cs_2CO_3

Le tableau 2.8 synthétise ces résultats.

Apatite	Perte de masse attendue (%)	Perte de masse observée (%)	Température de début de réaction (°C)	Température de fin de réaction (°C)	Températures de calcination explorées (°C)
---------	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------------------	-------------------------------------	--

Ca-Brith10 (à partir de Pr1400-Ca- Brith10)	1,67	1,30	500	800	500 700 750 800 820 (*)
Ca-Brith10 (à partir de Pr1500-Ca- Brith10)	1,67	0,76	610	770	670 720 770 900
Ca-Brith4	0,66	0,56	530	760	500 800
Ca-Ap11	1,81	1,10 (*)	640 (*)	790 (*)	770 (*)
Ca-Ap4	0,67	0,46	560	740	500 800
Ba-Ap7	1,10	0,60	500	800	500 900

(*) : données extraites de [SEN 99a]

Tableau 2.8: Suivi de la réactivité des précurseurs avec le carbonate de césium par ATG et choix des températures de synthèse

On constate que le critère imposé à la température de réaction, c'est à dire être inférieure à 800°C, fusion du carbonate de césium, est respecté dans chacun des cas. On peut donc conclure à une réaction solide – solide entre ce réactif et les différents précurseurs. On observe également un bon accord entre les pertes de masses expérimentales et celles, théoriques, déduites des équations bilans. Celles-ci sont cependant systématiquement inférieures aux valeurs escomptées. Ce phénomène s'explique par le caractère hygroscopique du carbonate de césium. La désorption d'eau engendre de fait une perte de masse de 1,5% en moyenne au cours de la montée en température, entre 40 et 150°C. La pesée avant analyse est donc empreinte d'une erreur et la masse réelle de carbonate de césium est plus faible que celle calculée à partir de la masse du mélange. La perte de masse associée au départ de dioxyde de carbone déduite de l'expérience est en conséquence plus faible que celle donnée par le calcul.

3.2 Analyse des produits de réaction

Afin de caractériser les phases formées au cours de la réaction, les mélanges calcinés ont été analysés par DRX. Les figures 2.13 à 2.17 présentent l'allure des diffractogrammes obtenus et le tableau 2.9 résume ces résultats.

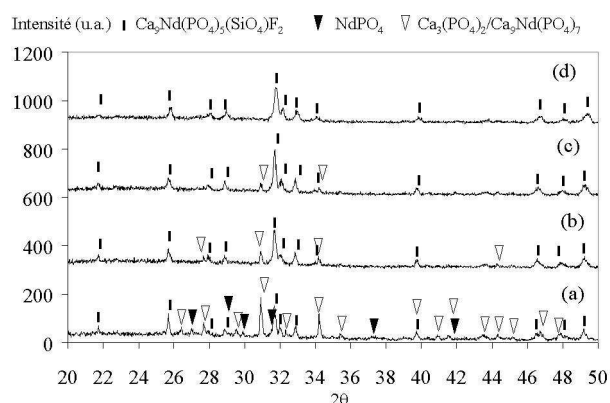


Figure 2.13 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Brith10 à partir de Pr1400-Ca-Brith10 : 500°C-1h (a), 700°C-1h (b), 750°C-1h (c), 800°C-1h (d)

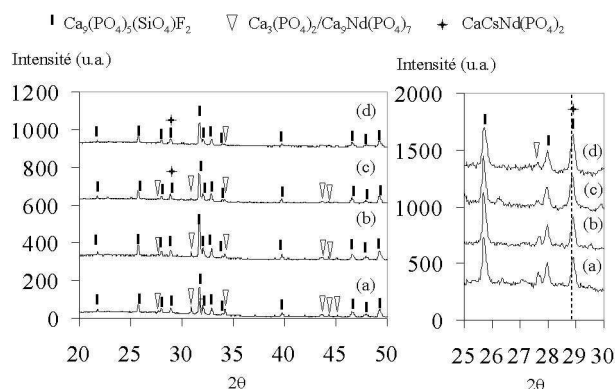


Figure 2.14 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Brith10 à partir de Pr1500-Ca-Brith10 : 620°C-1h (a), 720°C-1h (b), 770°C-1h (c), 900°C-1h (d)

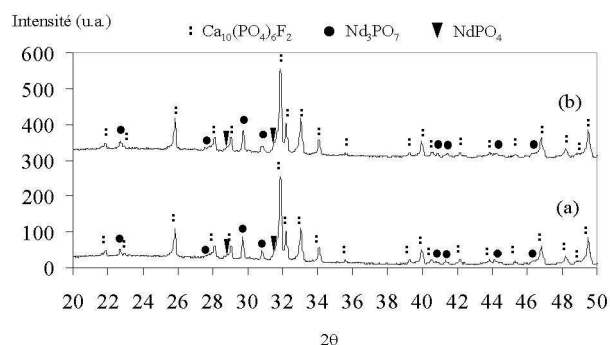


Figure 2.15 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Brith4 : 500°C-1h (a), 800°C-1h (b)

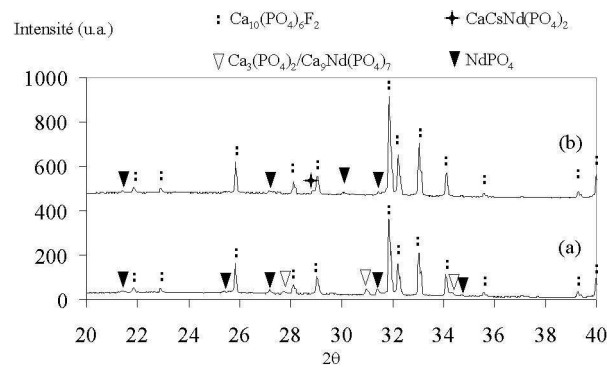


Figure 2.16 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Ap4 : 500°C-1h (a), 800°C-1h (b)

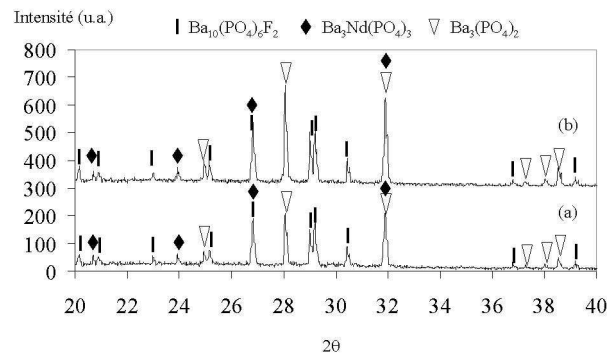


Figure 2.17 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ba-Ap7 : 500°C-1h (a), 900°C-1h (b)

Apatite	Calcination (°C)	Phases détectées par DRX
Ca-Brith10 (à partir de Pr1400-Ca-brith10)	500°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (m) ; NdPO ₄ (m)
	700°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (m) ; NdPO ₄ (m)
	750°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (t) ; NdPO ₄ (t)
	800°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M)
	820°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; CsCaNd(PO ₄) ₂ (m)
Ca-Brith10 (à partir de Pr1500-Ca-brith10)	670°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (m)
	720°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (m)
	770°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; CaCsNd(PO ₄) ₂ (m) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (t)
	900°C-1h	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂ (M) ; CaCsNd(PO ₄) ₂ (m) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (t)
Ca-Brith4	500°C-1h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M) ; Nd ₃ PO ₇ (m) ; NdPO ₄ (t)
	800°C-1h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M) ; Nd ₃ PO ₇ (m) ; NdPO ₄ (t)
Ca-Ap11 (*)	770°C-1h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (m)
Ca-Ap4	500°C-1h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ (t) ; NdPO ₄ (t)
	800°C-1h	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M) ; CaCsNd(PO ₄) ₂ (t) ; NdPO ₄ (t)
Ba-Ap7	500°C-1h	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M) ; Ba ₃ (PO ₄) ₂ (M) ; Ba ₃ Nd(PO ₄) ₃ (M)
	900°C-1h	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (M) ; Ba ₃ (PO ₄) ₂ (M) ; Ba ₃ Nd(PO ₄) ₃ (M)

M : majoritaire ; m : minoritaire ; t : traces ; (*) : données extraites de [SEN 99a]

Tableau 2.9 : Evolution des phases détectées par DRX en fonction de la température de calcination pour la synthèse des différentes apatites dopées en césium

Remarques :

- Les mêmes remarques évoquées pour le tableau 2.6 prévalent ici.
- Le carbonate de césium, s'il est présent pour des températures de calcination inférieures à 800°C, de part sa nature hygroscopique, est difficilement identifiable par DRX.
- Les raies principales de diffraction de la phase CaCsNd(PO₄)₂ étant situées à des angles très proches des raies de diffraction de la britholite ($2\theta = 28.861^\circ$ ($I/I_0=100$) et $2\theta = 31.612^\circ$ ($I/I_0=25$) ; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), sa présence en faibles quantités ne peut être totalement exclue, même dans les systèmes pour lesquels elle n'a pas été clairement mise en évidence.
- La formule donnée pour l'apatite correspond à l'identification issue de la comparaison avec le fichier JCPDS. Aucune apatite au césium n'y étant référencée, ces compositions ne sont pas représentatives des teneurs élémentaires réelles. En particulier, cette écriture ne présume pas du taux de césium véritablement incorporé dans cette phase.

Pour une température de calcination précédant le début de la réaction, le diagramme du précurseur est retrouvé. Il n'y a donc pas de réactivité observable.

Après réaction, à l'exception de Ca-Brith10 obtenu à partir de Pr1400-Ca-Brith10 et calciné à 800°C pendant une heure, les systèmes obtenus sont tous polyphasés. Or, les phases détectées

par DRX (hors $\text{Nd}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_3$) ont toutes un rapport $\frac{(Ca / Ba + Nd + Cs)}{(P + Si)}$, noté α , inférieur ou égal à 1,667 (Tableau 2.10).

Rapport α , $\frac{(Ca / Ba + Nd + Cs)}{(P + Si)}$	Phases détectées
∞	Cs_2CO_3 (*)
3	$Nd_3(PO_4)_3O_3$
1,667	$Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ba_{10}(PO_4)_6F_2$
1,5	$Ca_3(PO_4)_2$, $CaCsNd(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$
10/7	$Ca_9Nd(PO_4)_7$
4/3	$Ba_3Nd(PO_4)_3$
1	$NdPO_4$
0	SiO_2 (*)

(*) : bien que par DRX elles ne soient pas détectables (cf. tableau 2.9, remarque 2), la présence de ces phases ne peut être exclue sur une partie ou la totalité du domaine de température étudié.

Tableau 2.10 : Rapport $\frac{(Ca / Ba + Nd + Cs)}{(P + Si)}$ des phases identifiées lors de la synthèse des apatites dopées en césium

Pour les températures de calcination utilisées, aucune perte de masse supérieure aux valeurs attendues (tableau 2.8) n'a été constatée sur les courbes thermogravimétriques. Ceci implique donc que la stœchiométrie initiale est préservée. Le rapport α , défini pour être égal à 1,667, doit être retrouvé globalement dans les produits de la réaction. Exception faite du cas de Ca-Brith4 qui contient la phase $Nd_3(PO_4)_3O_3$ ($\alpha = 3$), ceci n'est possible qu'à la condition d'admettre la présence de une ou plusieurs autres phases, non détectées par diffraction des rayons X, de rapport strictement supérieur à 1,667.

La non-détection de telles phases, de rapport supérieur à 1,667, peut avoir plusieurs explications : une proportion faible, en dessous de la limite de détection, un caractère amorphe ou une superposition des raies principales de diffraction avec celles des phases majoritaires.

De plus, la diffraction des rayons X ne nous renseigne pas à elle seule sur la répartition du césium dans le matériau pulvérulent. En effet, après réaction, seule la phase $CaCsNd(PO_4)_2$ a été identifiée formellement comme contenant du césium. Or, les apatites peuvent également incorporer cet élément (cf. chapitre 4, § 3). Cette incorporation devrait s'accompagner d'une augmentation importante du volume de maille en raison de la différence de rayon ionique entre le césium et les différents substituants des sites Me de la structure apatitique. Le tableau 2.11 rappelle les valeurs de ces rayons ioniques.

Cation	Rayon ionique (en Å)
Ca^{2+} *	1,00
Ba^{2+} *	1,35
Nd^{3+} *	0,98
Cs^{+} **	1,78

Tableau 2.11 : Rayons ioniques des différents substituants sur le site Me (coordinaence 6) de la structure apatitique (* : d'après [SHA 76] ; ** : d'après [WHI 70])

La substitution en site Me par un ion plus volumineux entraîne une augmentation des paramètres a et c de la maille hexagonale. Le tableau 2.12 reproduit les valeurs de ces paramètres pour les différentes compositions étudiées.

Précurseur	Calcina-tion	Paramètre a de la structure apatitique (en Å)	Paramètre c de la structure apatitique (en Å)	Apatite	Calcina-tion	Paramètre a de la structure apatitique (en Å)	Paramètre c de la structure apatitique (en Å)
Pr-Ca-Brith10	1400°C-6h	9,409	6,905	Ca-Brith10	800°C-1h	9,424	6,909
	1500°C-6h	(*)	(*)	Ca-Brith10	770°C-1h	9,443	6,925
Pr-Ca-Brith4	1200°C-6h	9,382	6,889	Ca-Brith4	800°C-1h	9,386	6,893
Pr-Ca-Ap11	1400°C-6h	(‡)	(‡)	Ca-Ap11	770°C-1h	(‡)	(‡)
Pr-Ca-Ap4	1200°C-6h	9,391	6,895	Ca-Ap4	800°C-1h	9,389	6,892
Pr-Ba-Ap7	1200°C-6h	10,158	7,725	Ba-Ap7	900°C-1h	10,163	7,725

Tableau 2.12 : Evolution des paramètres de maille des apatites dans le précurseur et après réaction avec le carbonate de césium ((*) : Le diagramme obtenu n'est pas suffisamment bien résolu pour permettre un calcul des paramètres ; (‡) : Données non précisées dans la référence [SEN 99a])

Comme on peut le constater, aucune augmentation des paramètres supérieure à 0,015 Å n'a été notée. Or, la précision du calcul, qui dépend de la qualité des diffractogrammes, peut être estimée à $\pm 0,002$ Å. Ceci implique qu'à l'exception de Ca-Brith10, les écarts observés ne sont pas significatifs. On en déduit donc que la quantité de césium éventuellement incorporée dans les structures apatitiques ne suffit pas à engendrer une variation visible des paramètres de maille et ce d'autant plus quand l'écart entre le rayon ionique du cation majoritaire sur les sites Me et le césium est grand. On attend en effet une évolution plus faible de ces paramètres pour le composé au baryum que pour ceux au calcium : $\Delta r(\text{Cs}^+ - \text{Ca}^{2+}) = 0,78$ Å, $\Delta r(\text{Cs}^+ - \text{Ba}^{2+}) = 0,43$ Å.

Le problème se pose alors de connaître les taux réels d'incorporation en césium des différentes phases mises en évidence. Pour cela, une microanalyse des poudres après réaction avec Cs_2CO_3 a été réalisée.

3.3 Microanalyse

Afin d'obtenir de meilleures conditions d'analyse, les poudres ont été incluses dans une résine organique de type EPOXY (Epoxy Resin, Struers™) pour former après durcissement une pastille de 20 mm de diamètre. Cette pastille a été prépolie sur polisseuse automatique avec des papiers abrasifs au carbure de silicium jusqu'à révéler des grains de matière, puis polie manuellement sur pâte diamantée de 3 µm. Afin de préserver l'intégrité des phases présentes et éviter une éventuelle altération, une huile de polissage a été préférée à l'eau pour réaliser l'ensemble de ces opérations. Un échantillon de cobalt métallique a été utilisé pour calibrer la fenêtre énergétique du détecteur avant analyse. Le calcul des formules structurales est détaillé dans l'annexe 3. L'échantillonnage a porté sur 7 à 10 points de mesure en moyenne par phase. Les données ci-après sont relatives aux formulations Ca-Brith4, Ca-Ap4 et Ba-Ap7 dont les conditions de synthèse et la composition ont été données dans le tableau 2.9. Pour comparaison, les résultats obtenus par SENAMAUD [SEN 99a] par microsonde pour les compositions Ca-Brith10 (à partir de Pr1400-Ca-Brith10) et Ca-Ap11 sont également rappelés.

Ca-Brith10 (à partir de Pr1400-Ca-Brith10) calciné 800°C-1h

Deux phases sont identifiées par SENAMAUD pour cette formulation (tableau 2.13).

Phase	Ca	Nd	Cs	P	Si	O	F	% total	% Cs	α
1	8,66 (0,88)	1,15 (0,63)	0,17 (0,13)	5,26 (0,18)	0,74 (0,18)	24,53 (0,36)	1,15 (0,51)	-	1,99	1,667
2	24,13 (0,29)	18,19 (0,83)	1,99 (0,39)	11,88 (0,63)	1,13 (0,23)	33,23 (1,07)	0,02 (0,04)	90,56	2,19	1,76

L'écart type est donné entre parenthèses. La deuxième composition ne correspond à aucun composé défini : seul le pourcentage massique est précisé. % Cs représente un pourcentage massique.

Tableau 2.13 : Formules structurales déduites des analyses par microsonde de Ca-Brith10 (à partir de Pr1400-Ca-Brith10) calciné 800°C-1h (extrait de [SEN 99a])

La première phase est une apatite de formule $\text{Ca}_{8,66}\text{Nd}_{1,15}\text{Cs}_{0,17}(\text{PO}_4)_{5,26}(\text{SiO}_4)_{0,74}\text{F}_{1,15}\text{O}_{0,53}$ dont le pourcentage massique en césium est de 1,99%. En revanche, la seconde, appelée phase B, ne correspond à aucun composé défini. Le rapport α de cette phase vaut 1,76 et elle contient 2,19% de césium [SEN 99a].

Sachant qu'une seule phase a été détectée par diffraction des rayons X (apatite), la seconde phase mise en évidence est donc vraisemblablement amorphe. SENAMAUD a démontré par ailleurs le caractère partiellement soluble de cette phase B. En effet, après un lavage de la poudre, seule l'apatite, avec un pourcentage massique en césium de 1,24%, est identifiée en microsonde.

Compte tenu qu'aucune perte de masse supérieure aux valeurs attendues n'est observée sur la courbe thermogravimétrique de la réaction à 800°C (figure 2.8), la conservation du bilan matière implique la présence d'une ou plusieurs autres phases de rapport α inférieur à 1,667. La nature de ces phases n'a cependant pas pu être précisée.

Ca-Brith4 calciné 800°C-1h

Le tableau 2.14 rassemble les résultats de l'analyse semi-quantitative par EDX pour Ca-Brith4 calciné à 800°C pendant une heure.

Phase	Ca	Nd	Cs	P	Si	O	F	O (tunnel)	% Cs (massique)
1	9,2 (0,5)	0,7 (0,4)	0,2 (0,2)	5,4 (0,4)	0,6 (0,4)	24	0,75	0,60	1,85
2	0,4 (0,3)	2,2 (0,4)	0,13 (0,02)	1,18 (0,09)	0,17 (0,02)	6,99	-	-	3,445
3	1,25 (0,03)	0,8 (0,1)	0,96 (0,01)	1,78 (0,08)	0,3 (0,2)	7,99	-	-	26,52

L'écart type est donné entre parenthèses pour les valeurs qui ne sont pas fixées ou calculées (cf. annexe 3).

Tableau 2.14 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX de la poudre Ca-Brith4

Trois phases différentes ont été identifiées sur la base de cette caractérisation.

La phase notée 1 correspond à une apatite qui contient en moyenne 1,85% de césium. On observe pour ce composé un taux d'incorporation en néodyme plus faible que la valeur attendue de 1,54. Ceci s'explique par une température de calcination insuffisante du précurseur (1200°C) par rapport à celle habituellement utilisée (1400°C) pour accommoder la silice et le néodyme dans la structure apatitique (cf. § 2.3).

La phase, notée 2, est, pour sa part, un phosphate de néodyme dont la stoechiométrie est à rapprocher de la phase $Nd_3(PO_4)O_3$. Le néodyme y est partiellement substitué par du calcium et du césium.

Ces deux premières compositions correspondent donc à des phases déjà détectées lors de l'analyse des poudres par diffraction des rayons X. L'identification de la phase notée 3 s'est révélée, quant à elle, plus difficile. Après normalisation de la structure par rapport à un nombre d'oxygène égal à huit, nous avons cependant abouti à la formule d'un phosphate double, isotype de $CaCsNd(PO_4)_2$. La raison pour laquelle ce composé n'avait pas été précédemment mis en évidence peut s'expliquer par une mauvaise cristallinité à 800°C ou une faible proportion dans le milieu. A ceci, s'ajoute le fait que les raies principales de diffraction de cette phase ($2\theta = 28,861^\circ$ ($I/I_0=100$) et $2\theta = 31,612^\circ$ ($I/I_0=25$) ; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sont situées à des angles proches de ceux des raies de l'apatite. La quantité de césium immobilisé dans ce phosphate est très importante. Elle est supérieure d'un ordre de grandeur à celle retrouvée dans les phases 1 et 2.

Le tableau 2.15 compare finalement les résultats issus de cette microanalyse avec ceux obtenus par diffraction des rayons X.

Diffraction des rayons X	α_{DRX}	Analyse EDX	α_{EDX}
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,667	$Ca_{9,2}Nd_{0,7}Cs_{0,2}(PO_4)_{5,4}(SiO_4)_{0,6}F_{0,75}O_{0,60}$	1,667
$Nd_3(PO_4)O_3$	3	$Nd_{2,2}Ca_{0,4}Cs_{0,13}P_{1,18}Si_{0,17}O_{6,99}$	2,02
$NdPO_4$	1	-	-
-	-	$Ca_{1,25}Cs_{0,99}Nd_{0,8}P_{1,78}Si_{0,3}O_{7,99}$	1,46

Tableau 2.15 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la composition Ca-Brith4

On remarque que la monazite, NdPO_4 , n'a pas été retrouvée par microanalyse EDX. Ceci peut s'expliquer soit par une statistique défavorable lors de la révélation des grains pendant le polissage ou lors de l'analyse, soit par une taille trop faible de ces mêmes grains.

Cette analyse met donc en évidence une distribution du césium sur l'ensemble des espèces avec, cependant, une affinité marquée pour la phase " $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ ".

Ca-Ap11 calciné 770°C-1h

Les tableaux 2.16 et 2.17 résument les données obtenues par SENAMAUD [SEN 99a] pour cette composition.

Phase	Ca	Nd	Cs	P	O	F	% Cs
1	8,58 (0,68)	1,09 (0,27)	0,27 (0,19)	5,99 (0,01)	25,02 (0,28)	0,73 (0,65)	2,70
2	2,56 (0,10)	0,43 (0,06)	0,10 (0,05)	1,99 (0,01)	7,98 (0,01)	-	3,31

L'écart type est donné entre parenthèses.

Tableau 2.16 : Formules structurales déduites des analyses par microsonde de Ca-Ap11 calciné 770°C-1h (extrait de [SEN 99a])

DRX	α_{DRX}	Microsonde	$\alpha_{\text{microsonde}}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,667	$\text{Ca}_{8,58}\text{Nd}_{1,09}\text{Cs}_{0,27}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{0,73}\text{O}_{1,02}$	1,667
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\beta)$	1,5	$\text{Ca}_{2,57}\text{Nd}_{0,43}\text{Cs}_{0,10}\text{P}_2\text{O}_{16,53}$	1,55

Tableau 2.17 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microsonde pour la composition Ca-Ap11 (d'après [SEN 99a])

Conformément à l'analyse des poudres par diffraction des rayons X, deux phases ont été identifiées par microsonde. La première correspond à une fluorapatite phosphocalcique ayant incorporé 2,7% en masse de césium et la seconde à un phosphate tricalcique qui contient 2,62% en masse de césium.

On note également qu'aucune phase de rapport α supérieur à 1,667 n'a été mise en évidence et cela malgré l'apparente conservation de la stœchiométrie au cours de la réaction entre le précurseur et Cs_2CO_3 . En effet, aucune perte de masse, autre que celle correspondant au départ du dioxyde de carbone n'a été observée par SENAMAUD. Or les deux phases précédentes ont un rapport inférieur (ou égal) à la stœchiométrie initiale de 1,667. On peut présenter plusieurs explications pour interpréter cette observation :

- Présence en faibles proportions de une ou plusieurs phases amorphes de rapport α supérieur à 1,667
- Non-conservation de la stœchiométrie du précurseur au cours de la synthèse de ce dernier. En effet, le degré de sous-stœchiométrie du précurseur influe sur sa stabilité thermique. Ceci a été démontré par la comparaison entre Pr-Ca-Brith10 et Pr-Ca-Brith4 dont les températures de première perte de masse valent 1500 et 1250°C, respectivement (cf. tableau 2.5). Or, la stabilité thermique de Pr-Ca-Ap11 n'a pas été évaluée par SENAMAUD et une calcination à 1400°C pendant 6 heures pourrait avoir entraîné la volatilisation de certains éléments.

Ca-Ap4 calciné 770°C-1h

Le tableau 2.18 synthétise les résultats obtenus à l'issue de l'analyse semi-quantitative par EDX.

Phase	Ca	Nd	Cs	P	Si	O	F	O (tunnel)	% Cs (massique)
1	9,87 (0,03)	0,10 (0,02)	0,03 (0,02)	5,83 (0,07)	0,17 (0,07)	24	0,75	0,58	0,03
2	0,04 (0,02)	0,91 (0,09)	0,05 (0,03)	0,96 (0,07)	0,05 (0,03)	3,94	-	-	0,03
3	0,95	0,80	0,95	1,97	0,22	7,99	-	-	26,57

L'écart type est donné entre parenthèses pour les valeurs qui ne sont pas fixées ou calculées (cf. annexe 3).

Tableau 2.18 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX de la poudre Ca-Ap4

Remarque 1 : Une seule mesure a pu être effectuée pour la composition n°3. L'écart type n'est donc pas mentionné car cette valeur n'est plus pertinente.

Remarque 2 : Le silicium peut provenir aussi bien du polissage sur papier SiC (silicium libre) que d'une pollution des échantillons au cours de la synthèse (ce qui implique alors son incorporation dans la structure). Dans le doute, sa contribution a été intégrée dans le calcul (hypothèse la plus pénalisante).

Trois phases ont été mises en évidence.

La première correspond à la formule d'une fluorapatite phosphocalcique contenant 0,03% de césium en masse. La seconde est associée à la présence d'un phosphate de néodyme du type monazite et la troisième à une phase isotype de CaCsNd(PO₄)₂. Cette dernière, bien que peu représentative du matériau (un seul grain analysé), est cependant capable de piéger des quantités importantes de césium (26,57% en masse).

Le tableau 2.19 compare les résultats de cette analyse avec les données issues de la diffraction des rayons X.

Diffraction des rayons X	α_{DRX}	Analyse EDX	α_{EDX}
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	1,667	Ca _{9,87} Nd _{0,10} Cs _{0,03} (PO ₄) _{5,83} (SiO ₄) _{0,17} F _{0,75} O _{0,58}	1,667
NdPO ₄	1	Ca _{0,04} Nd _{0,91} Cs _{0,05} P _{0,96} Si _{0,05} O _{3,94}	0,99
CaCsNd(PO ₄) ₂	1,5	Ca _{0,95} Nd _{0,80} Cs _{0,95} P _{1,97} Si _{0,22} O _{7,99}	1,23

Tableau 2.19 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la composition Ca-Ap4

Il y a donc une bonne concordance entre les différentes analyses. Cependant, là encore, aucune phase de rapport α supérieur à 1,667 n'est détectée en dépit de la conservation apparente de la stœchiométrie lors de la réaction entre le précurseur et Cs₂CO₃ (figure 2.11). Ceci implique que ces phases présentent un caractère partiellement amorphe et/ou sont en faibles proportions.

Ba-Ap7 calciné 900°C-1h

Le tableau 2.20 présente les résultats de l'analyse semi-quantitative EDX pour la composition Ba-Ap7.

Phase	Ba	Nd	Cs	P	O	F	O (tunnel)	% Cs (massique)
1	2,97	0,89	0	3,08	12	-	-	0
2	2,66	0,04	0	2,11	8	-	-	0
3	8,79 (1,52)	0,46 (0,88)	0,76 (0,76)	6	24	0,75	0,48	5,12
4	1,23	0	0,6	0,98	4	-	-	45,81
5	0,15	2,68	0,37	1,07	7	-	-	8,18

L'écart type est donné entre parenthèses pour les valeurs qui ne sont pas fixées ou calculées (cf. annexe 3).

Tableau 2.20 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX de la poudre Ba-Ap4

Remarque 1 : Une seule mesure a pu être effectuée pour les compositions n°1, 2, 4 et 5. L'écart type n'est donc pas mentionné car cette valeur n'est plus pertinente.

Remarque 2 : Lors de l'acquisition du spectre de la composition n°4, le faisceau électronique du microscope a provoqué une dégradation du matériau en créant un cratère dans le grain. Ceci a pu entraîner une volatilisation de certains éléments, en particulier du césium. Les valeurs élémentaires sont donc empreintes d'une incertitude qui n'est pas quantifiable.

Cinq phases différentes ont pu être distinguées.

Les trois premières correspondent à des phases déjà identifiées par DRX : $Ba_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ba_3(PO_4)_2$ et $Ba_3Nd(PO_4)_3$ (ces deux dernières ne contiennent pas de césium). L'apatite a incorporé environ 5,12% en masse ce qui constitue un pourcentage supérieur à celui relevé pour les compositions précédentes. On peut y voir l'effet de la diminution de la contrainte stérique suite à l'augmentation du volume de maille par rapport aux apatites calciques. Cependant, il existe une grande disparité de compositions comme en attestent les valeurs élevées d'écart type.

Les phases notées 4 et 5 ont été, quant à elles, retrouvées dans des structures particulières. La figure 2.18 est une observation au microscope électronique à balayage de ces structures. Les grains, en gris clair, sur la micrographie de gauche (électrons secondaires) sont inclus dans une résine organique en gris foncé.

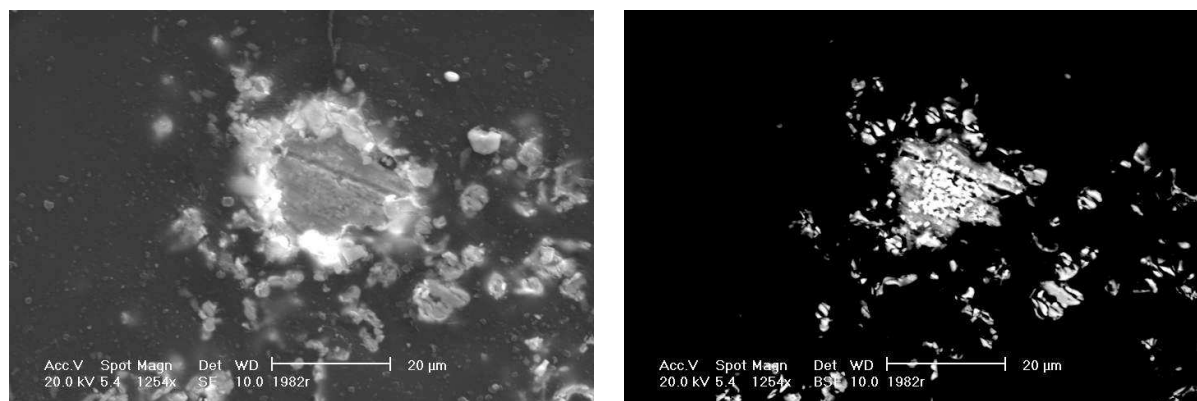


Figure 2.18 : Micrographies prises au microscope électronique à balayage des phases 4 et 5 pour la composition Ba-Ap7 : électrons secondaires à gauche, électrons rétrodiffusés à droite.

La micrographie de droite, prise avec un détecteur BSE (électrons rétrodiffusés), montre une ségrégation au cœur du grain de nodules riches en éléments de numéro atomique élevé et visualisés en blanc : c'est la composition n°5. Ceux-ci sont entourés par une gangue, plus sombre, correspondant à la composition n°4.

La figure 2.19 donne les spectres EDX qui ont été obtenus pour chacune de ces phases.

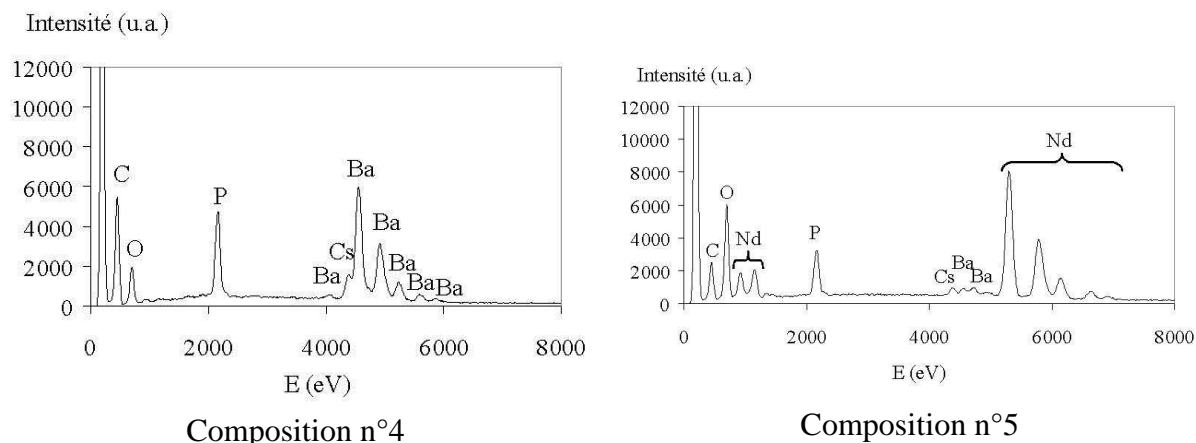


Figure 2.19 : Spectres EDX des compositions 4 et 5 dans Ba-Ap7

L'identification de ces phases, en relation avec des composés définis, a montré que la composition n°5 pouvait correspondre à un phosphate de néodyme de stoechiométrie analogue à $\text{Nd}_3(\text{PO}_4)\text{O}_3$ dans lequel le néodyme est partiellement substitué par du baryum. En revanche, l'identification de la composition n°4 a été rendue difficile en raison de l'incertitude élémentaire consécutive à la volatilisation de certains éléments sous le faisceau électronique du microscope (cf. remarque 2 du tableau 2.20). Toutefois, par comparaison avec d'autres phosphates d'alcalins et d'alcalino-terreux de rapport molaire $\frac{(\text{alcalin} + \text{alcalino-terreux})}{\text{Phosphore}}$

proche comme dans CaKPO_4 , $\text{CaNa}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{PO}_4$ ou SrKPO_4 , une formule normée par rapport à 4 oxygènes a été finalement proposée. Considérant la perte probable d'une fraction du césium lors de la décomposition sous le faisceau qui conduit à sous-estimer le coefficient associé à cet élément, la composition n°4 est donc attribuée à un phosphate de baryum et de césium de formule BaCsPO_4 . Ce phosphate n'a pas été à ce jour et à notre connaissance décrit dans la littérature. Le rapport α de cette phase vaut 2.

Le tableau 2.21 rassemble ces résultats ainsi que ceux issus de l'analyse par diffraction des rayons X.

Diffraction des rayons X	α_{DRX}	Analyse EDX	α_{EDX}
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,667	$\text{Ba}_{8,79}\text{Nd}_{0,46}\text{Cs}_{0,76}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{0,75}\text{O}_{0,48}$	1,667
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	$\text{Ba}_{2,66}\text{Nd}_{0,04}\text{P}_{2,11}\text{O}_8$	1,28
$\text{Ba}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_3$	1,333	$\text{Ba}_{2,97}\text{Nd}_{0,89}\text{P}_{3,08}\text{O}_{12}$	1,25
-	-	$\text{Ba}_{1,23}\text{Cs}_{0,60}\text{P}_{0,98}\text{O}_4$	1,87
-	-	$\text{Ba}_{0,15}\text{Nd}_{2,68}\text{Cs}_{0,37}\text{P}_{1,07}\text{O}_7$	2,99

Tableau 2.21 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la composition Ba-Ap7

Conclusion

La caractérisation par ATG de la réactivité des précurseurs avec le carbonate de césium a montré que la réaction de synthèse survenait pour une température inférieure à 800°C. Cette température constitue la limite supérieure permettant de limiter les phénomènes de volatilisation dues à la fusion de Cs_2CO_3 ; elle n'est jamais dépassée. De plus, la concordance entre la perte de masse observée et attendue a confirmé un bon accord avec la stoechiométrie visée. Toutefois, l'analyse par diffraction des rayons X des poudres dopées a aussi révélé qu'à l'exception notable de Ca-Brith10 obtenu après calcination à 800°C pendant une heure à partir de Pr1400-Ca-Brith10, tous les matériaux contiennent en plus d'une phase de structure apatitique au moins une autre phase cristallisée. Une microanalyse a permis de déterminer la répartition du césium dans le solide et la teneur incorporée dans chaque phase. Celle-ci a en particulier révélé que le pourcentage massique en césium contenu dans les apatites était relativement faible par rapport aux valeurs escomptées. Il varie en effet de 0,03% pour Ca-Ap4 à 5,12% pour Ba-Ap7 en passant par 1,85 à 2,70% pour les autres compositions. La différence en césium a été manifestement incorporée dans des phases secondaires qui sont difficilement mises en évidences. Certaines, comme $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, sont cristallisées alors que d'autres, comme BaCsPO_4 dans Ba-Ap7, possèdent un caractère partiellement amorphe. Enfin, d'autres, comme B dans Ca-brith10, ne correspondent à aucun composé défini. Finalement, cette caractérisation aura donc permis de souligner une incorporation non sélective du césium dans les apatites qui se traduit par sa répartition entre plusieurs composés.

4 Bilan

Quel que soit le système étudié, le matériau est polyphasé. Or, cette grande variété de phases est d'autant plus préjudiciable que le césium se trouve réparti entre plusieurs d'entre elles. Par conséquent la durabilité chimique de la matrice sera conditionnée par la phase la moins pérenne et, dans le cas où celle-ci est soluble, un conditionnement sûr ne pourra pas être assuré en l'état.

Certaines de ces phases secondaires présentent une affinité plus marquée pour le césium que les apatites ($\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$, BaCsPO_4) avec la faculté d'incorporer d'importantes proportions de césium dans leur structure ; ainsi, pour les deux composés précédents, la teneur massique en césium vaut 26,20% et 36,40%, respectivement. Leur comportement intrinsèque vis à vis des propriétés confinantes recherchées devrait être plus soigneusement étudié.

Cependant, une étude systématique de ces phases n'est pas réaliste. En effet, celles-ci ne correspondent souvent à aucun composé connu (cas de la phase B dans Ca-Brith10), quand ce n'est pas leur composition qui fait défaut (cas des phases de rapport α supérieur à 1,667 dans Ca-Ap4 ou Ca-Ap11).

Globalement, il apparaît que les apatites ont piégé du césium en quantités relativement faibles par rapport aux valeurs attendues. La proportion immobilisée semble reliée au volume de maille de l'apatite dans le précurseur. Ceci est illustré dans le tableau 2.22.

Précurseur		% de césium immobilisé dans l'apatite après réaction avec Cs ₂ CO ₃	
Formule	Volume de maille (en Å ³)	Abréviation	% de césium
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	523,25	Ca-Brith4, Ca-Ap11, Ca-Ap4	0,03 – 2,70 (0,89 en moyenne)
Ca ₉ Nd(PO ₄) ₆ (SiO ₄)F ₂	529,0	Ca-Brith10	1,99
Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	690,35	Ba-Ap7	5,12

Tableau 2.22 : Evolution du pourcentage de césium immobilisé dans la structure apatitique

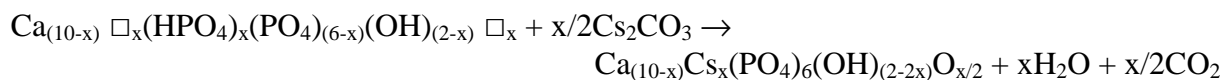
Un des facteurs limitant l'introduction du césium dans la structure apatitique semble donc être la contrainte stérique. Un volume de maille suffisant est apparemment nécessaire pour accommoder les distorsions induites par la différence de rayon ionique entre le césium et les autres cations. La présence d'une apatite déjà stœchiométrique dans le précurseur peut également expliquer la faible réactivité observée. Ainsi, de façon à évaluer l'influence du mode de synthèse sur l'incorporation du césium et éviter en particulier la formation de phases relativement inertes comme des apatites non déficitaires, d'autres voies ont été prospectées.

Le rôle déterminant des intermédiaires réactionnels lors des réactions avec le carbonate de césium a été précédemment souligné. Or, la complexité de leur composition rend difficile toute interprétation des résultats. En effet, la dépendance de cette composition vis à vis des conditions de calcination ne permet pas de proposer un schéma simple et général de formation des apatites au césium. Une simplification du schéma de synthèse a été proposée en utilisant des précurseurs monophasés, de composition définie.

Chapitre 6 : Incorporation du césium dans les apatites : nouveaux modes de synthèse

1 Synthèse à partir d'un précurseur monophasé lacunaire

Dans le cadre du protocole précédent, l'écriture du précurseur sous la forme d'une apatite lacunaire, déficiente en calcium/baryum, était une facilité d'écriture qui ne traduit pas la réalité physique. En effet, de tels précurseurs n'existent pas pour les températures utilisées et sont constitués dans les faits d'un mélange de différentes phases. Leur réactivité vis à vis du carbonate de césium est donc difficile à évaluer. C'est pour cette raison que la réactivité d'un précurseur monophasé a été étudiée. Le choix de ce précurseur s'est porté sur une composition d'hydroxyapatite phosphocalcique déficitaire en calcium dont on peut ajuster avec précision le rapport Ca/P en fonction des conditions de synthèse : il y a dans ce cas adéquation entre la formule donnée pour ce composé et la réalité expérimentale. L'équation bilan de la réaction de cet intermédiaire avec Cs_2CO_3 s'écrit :



Il est donc possible par ce biais d'adapter la quantité de carbonate de césium à ajouter en fonction de la stœchiométrie du précurseur.

1.1 Synthèse du précurseur

L'hydroxyapatite lacunaire est obtenue par précipitation en milieu aqueux. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.20.

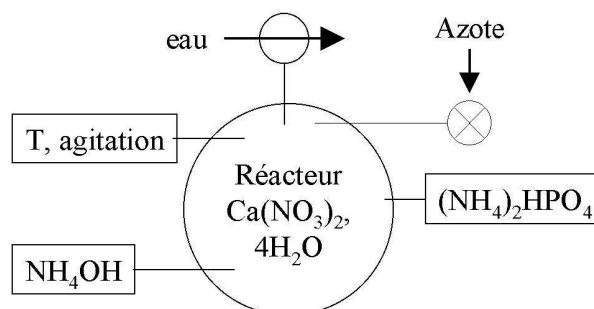


Figure 2.20 : Dispositif expérimental de synthèse de l'hydroxyapatite lacunaire

On ajoute au moyen d'une pompe péristaltique une solution de di-ammonium hydrogénophosphate ($[\text{PO}_4^{3-}] = 0,385 \text{ mol.L}^{-1}$) dans un réacteur contenant une solution de nitrate de calcium ($[\text{Ca}^{2+}] = 0,641 \text{ mol.L}^{-1}$) sous agitation magnétique. Le rapport Ca/P initial est de fait fixé à 1,665, soit quasiment le rapport de l'apatite non déficitaire (1,667). La température est réglée par un bain réfrigéré et maintenue à 15°C. Le pH est fixé à 7 par ajout d'une solution d'ammoniaque à 20% pour toute la durée de la synthèse et de la maturation. Un bullage à l'azote est effectué pour chasser le dioxyde de carbone dissout dans l'eau et éviter la carbonatation de l'apatite. Lorsque toute la solution de di-ammonium hydrogénophosphate a été ajoutée, le mélange est maintenu sous agitation (maturation) pendant une demi-heure avant de filtrer sur büchner. Le résidu solide est ensuite rincé à l'alcool puis séché à l'étuve à 80°C pendant toute une nuit.

La caractérisation par diffraction des rayons X de ce résidu révèle une hydroxyapatite mal cristallisée (figure 2.21).

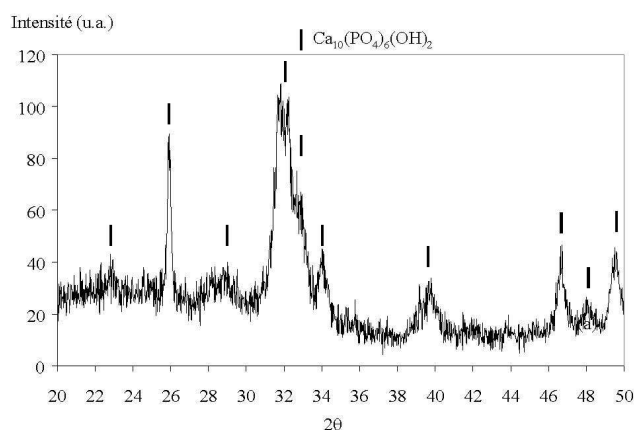


Figure 2.21 : Diagramme DRX du précurseur lacunaire après séchage à 80°C

La détermination du rapport Ca/P final du produit sec est effectuée par diffraction des rayons X en accord avec la procédure décrite par RAYNAUD [RAY 99] et rappelée dans l'annexe 4. Cet auteur a en effet établi que l'incertitude relative sur la mesure du rapport Ca/P par diffraction des rayons X, lorsque celui-ci est compris entre 1,5 et 1,92, restait inférieure à 2,5% qui est la précision obtenue par analyse chimique élémentaire. L'évolution de l'incertitude relative en fonction du rapport Ca/P et l'efficacité comparée des deux techniques sont données sur la figure 2.22.

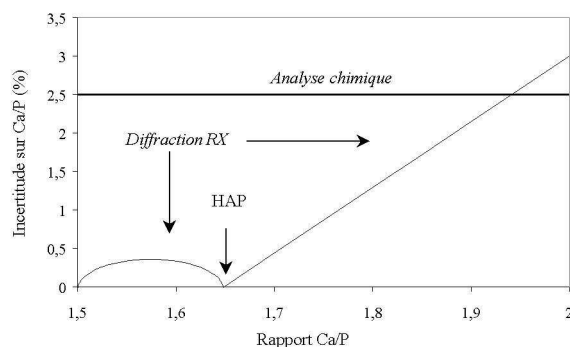


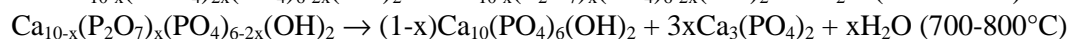
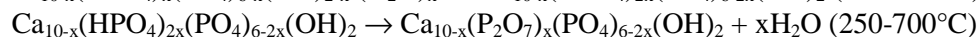
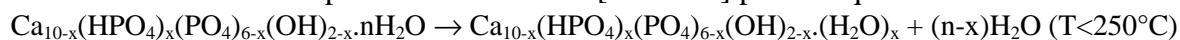
Figure 2.22 : Incertitude sur le rapport Ca/P déterminée par analyse chimique et diffraction des rayons X quantitative (d'après [RAY 99])

Le rapport Ca/P trouvé selon ce protocole et dans ces conditions de synthèse équivaut à 1,60. La formule du précurseur s'écrit donc : $\text{Ca}_{9,60}\text{Cs}_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\text{O}_{0,40}$. Cette écriture correspond à un pourcentage massique attendu en césium de 5,15% dans le matériau après réaction : $\text{Ca}_{9,60}\text{Cs}_{0,40}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,2}\text{O}_{0,20}$.

1.2 Etude de la réactivité avec le carbonate de césium

A la différence des études de réactivité présentées dans le chapitre 5 (cf. chapitre 5, § 3.1) pour lesquelles seul du dioxyde de carbone était relâché en température, l'équation de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\text{Cs}_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\text{O}_{0,40}$ et Cs_2CO_3 fait apparaître deux types d'émissions gazeuses : du dioxyde de carbone et de l'eau. Cette dernière peut avoir deux origines :

- la réaction de synthèse de l'apatite au césium,
- ou l'évolution en température du précurseur vers une hydroxyapatite stœchiométrique indépendamment de la présence de carbonate de césium. L'évolution du précurseur lacunaire a été décrite par MORTIER et al. [MOR 89] par les équations :



Dans le premier cas, un dégagement de dioxyde de carbone avant fusion du réactif, c'est à dire avant 800°C , doit être observé. Cette zone réactionnelle recouvre celle de l'émission de vapeur d'eau lors de l'évolution en température du précurseur. A l'aide des seules courbes thermogravimétriques, il serait ainsi difficile de faire la part de la contribution de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. Pour lever cette indétermination, l'analyse ATG de la réaction a été associée à une analyse des gaz par un couplage avec un spectromètre de masse (cf. technique expérimentale en annexe 5). Le gaz vecteur utilisé est l'argon. La figure 2.23 et le tableau 2.23 représentent ainsi l'évolution des rapports masse sur charge (m/q) en fonction de la température et la figure 2.24 donne l'allure de la courbe ATG.

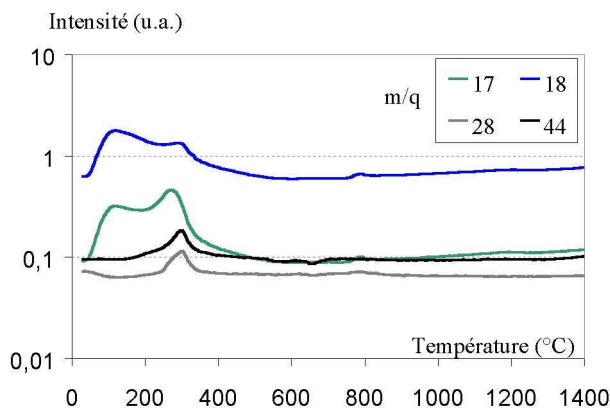


Figure 2.23 : Variation du signal m/q en fonction de la température lors de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}$ et Cs_2CO_3

m/q	Fragment	Température (°C)	
		Plage	Maximum/ maxima
17	$(\text{OH})^+$	50-580	120 et 295
		760-1400	aucun
18	$(\text{H}_2\text{O})^+$	50-580	120 et 295
		760-1400	785
28	$(\text{CO})^+$	250-380	303
44	$(\text{CO}_2)^+$	250-380	303

Tableau 2.23 : Domaines de température correspondant aux émissions d'eau et de dioxyde de carbone lors de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}$ et Cs_2CO_3

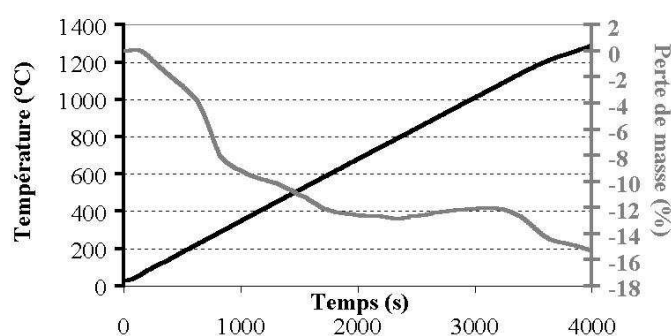


Figure 2.24 : ATG de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}$ et Cs_2CO_3

Cette analyse met en évidence une première perte de masse continue jusqu'à environ 600°C. On observe pour ce domaine des variations de l'intensité des signaux m/q 17, 18, 28 et 44. Ceux-ci correspondent respectivement à l'eau (17, 18) et au dioxyde de carbone (28, 44). Au delà de 800°C et jusqu'à la fin du cycle thermique, l'intensité associée aux signaux 17 et 18 croît légèrement indiquant un faible départ d'eau. Celui-ci est attribué à la déshydratation de

l'apatite stœchiométrique. La perte de masse associée à ce départ n'est pas visible sur la courbe ATG de la figure 2.24 ce qui semble indiquer qu'elle est inférieure à la limite de détection.

La zone de réaction avec le carbonate de césium est comprise entre 250 et 380°C et se traduit par une augmentation des signaux 28 et 44 correspondant au dioxyde de carbone. Cette fenêtre réactive étant inférieure à 800°C, on en déduit qu'il y a bien eu réaction entre le précurseur lacunaire et Cs₂CO₃.

1.3 Evolution en fonction de la température

Afin d'identifier les phases formées en température, un mélange constitué de Ca_{9,60}□_{0,40}(HPO₄)_{0,4}(PO₄)_{5,6}(OH)_{1,6}□_{0,40} et de 0,20 Cs₂CO₃ a été calciné et caractérisé par diffraction des rayons X. La figure 2.25 rassemble les résultats ainsi obtenus.

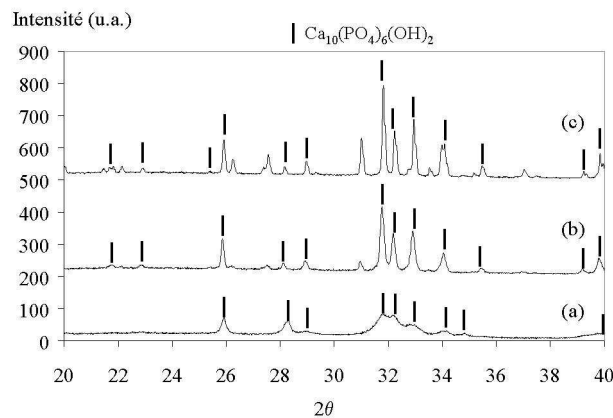


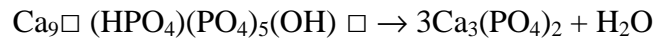
Figure 2.25 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination lors de la réaction entre Ca_{9,60}□_{0,40}(HPO₄)_{0,4}(PO₄)_{5,6}(OH)_{1,6}□_{0,40} et Cs₂CO₃ : calcination à 400°C-3h (a), 800°C-3h (b), 1000°C-3h (c)

Pour une température de 400°C (donc après réaction de Cs₂CO₃), aucune évolution dans la position des raies de diffraction n'est constatée par rapport au précurseur présenté sur la figure 2.21. Dans la mesure où le césium forme aisément des produits mal cristallisés à "basse" température, ceux-ci peuvent ne pas être identifiés sur le diffractogramme. En revanche, à partir de 800°C, de nouvelles raies de diffraction ont été mises en évidence. L'intensité de ces raies, qui n'appartiennent pas au système de l'hydroxyapatite, augmente avec la température. De plus, elles ne correspondent à aucun composé défini.

Cependant, deux phases, Ca₃(PO₄)₂ (JCPDS 09-0169) et Ca₁₀K(PO₄)₇ (JCPDS 45-0138), présentent une allure proche du profil recherché. L'existence d'un composé isotype de formule Ca₁₀Cs(PO₄)₇ a donc été postulée. Pour vérifier cette hypothèse, sa synthèse a été entreprise. La réaction proposée se traduit par l'équation bilan :



Pour cette étude, Ca₃(PO₄)₂ a été obtenu par calcination à 900°C pendant 6 heures de phosphate tricalcique commercial. Ce dernier, qui est en fait une hydroxyapatite lacunaire, est décomposé en température selon la réaction :



Un contrôle par diffraction des rayons X montre que la phase obtenue est pure à la limite de détection de la technique près. La synthèse de CsCaPO_4 , quant à elle, sera détaillée dans la partie III.

De façon à déterminer la température maximale de calcination, la réaction de synthèse de $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ a été suivie par ATD/ATG (figure 2.26).

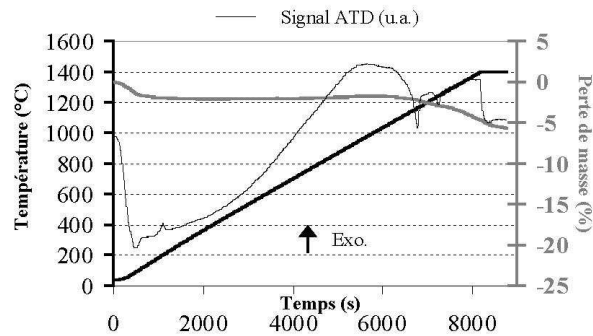


Figure 2.26 : ATD/ATG de la synthèse de $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$

Les premières pertes de masse sont observées au-dessus de 1100°C et correspondent vraisemblablement à un départ de césium qui est l'élément le plus volatil du système. Le mélange réactionnel a donc été calciné à 1100°C pendant 3 heures puis caractérisé par diffraction des rayons X. Le diagramme obtenu a ensuite été comparé avec le diagramme (c) de la figure 2.25. La figure 2.27 illustre ce résultat.

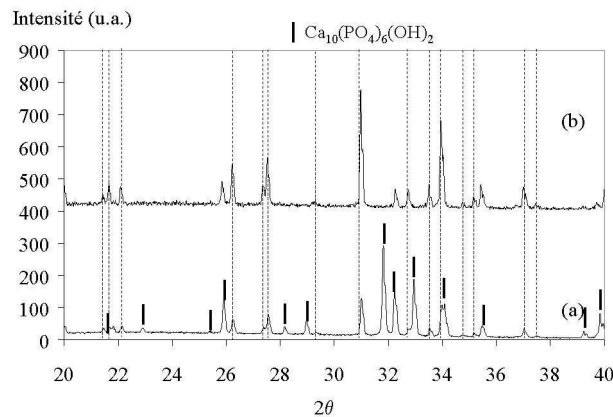


Figure 2.27 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ (a) et du produit obtenu par calcination à 1000°C pendant 3 heures du mélange $(\text{Ca}_{9,60}\text{□}_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\text{□}_{0,40}, 0,20\text{Cs}_2\text{CO}_3)$ (b)

Comme on peut le constater, les raies de diffraction précédemment non-indexées sont parfaitement expliquées par la présence de $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ dans le milieu. Celui-ci se forme donc dès 800°C et traduit une spéciation du césium. Sa présence à plus basse température, sous une forme mal cristallisée, entre 400 et 800°C , ne peut être totalement exclue. La

difficulté de détection est alors encore accrue par la mauvaise cristallinité de l'apatite dont les raies sont élargies.

Afin d'évaluer la quantité de césium incorporé dans l'apatite, les poudres calcinées ont été observées au microscope électronique à balayage et caractérisées par EDX.

1.4 Observation au microscope électronique à balayage et analyse EDX

Les poudres obtenues après calcination entre 400 et 800°C pendant 3 heures se présentent sous la forme d'agglomérats constitués de grains très fins, submicroniques (figure 2.28, gauche). A cause de cette faible taille, aucune analyse n'a pu être effectuée. En revanche, pour une poudre calcinée à 1000°C pendant 3 heures on observe un grossissement granulaire (figure 2.28, à droite) qui autorise une microanalyse du matériau.

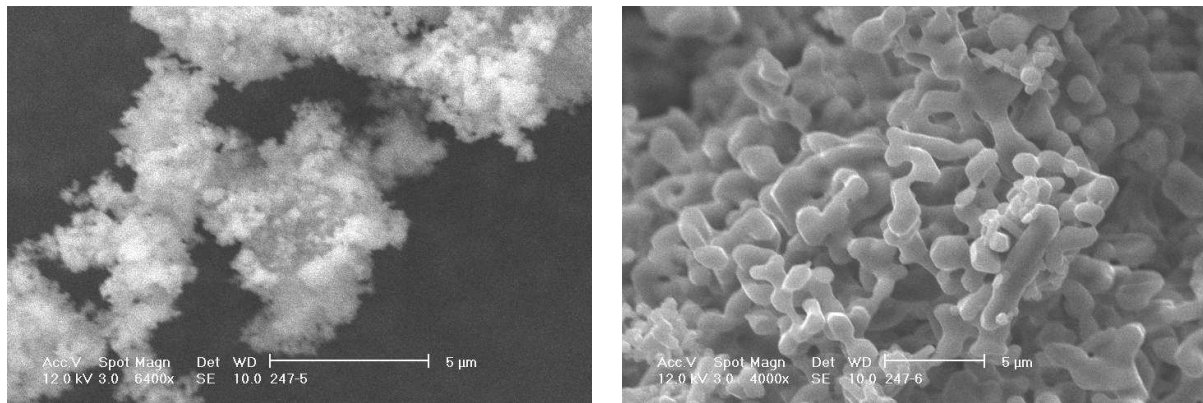


Figure 2.28 : Observation au MEB des poudres obtenues après calcination à 800°C (gauche) et 1000°C (droite) pendant 3 heures

Deux phases différentes ont été identifiées sur cette base. Leur spectre EDX respectif est présenté sur la figure 2.29.

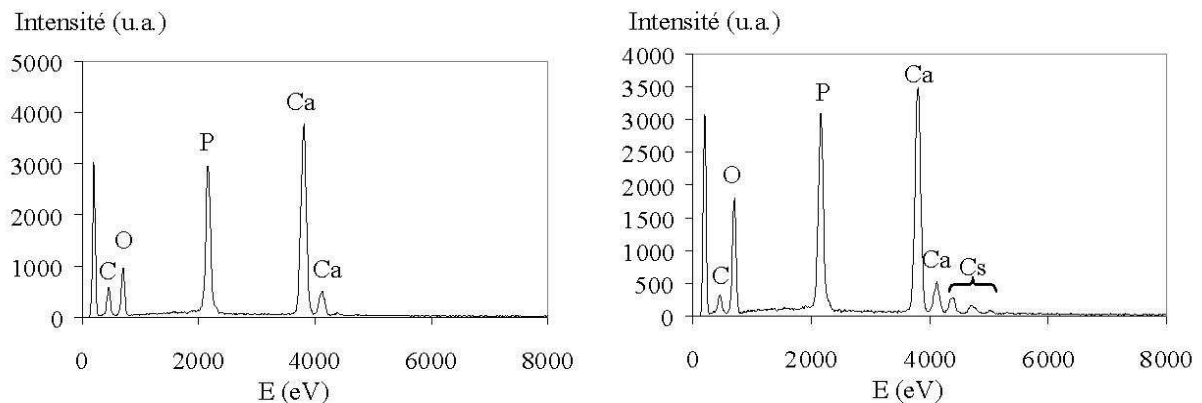


Figure 2.29 : Spectres EDX des deux phases identifiées dans une poudre calcinée à 1000°C pendant 3 heures

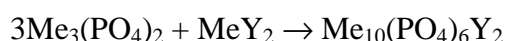
La première phase (figure 2.29, gauche) ne contient pas de césium. Elle est assimilée à une hydroxyapatite stœchiométrique. La seconde composition (figure 2.29, droite), qui contient cet élément, a par conséquent été attribuée à $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ précédemment mis en évidence. Cette analyse confirme donc le caractère biphasé du matériau déduit des diagrammes de diffraction des rayons X. Elle montre également que l'hydroxyapatite n'est pas, dans ces conditions, une bonne matrice de conditionnement du césium. En effet, $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ présente une affinité plus importante pour cet élément.

Bilan de la réaction à partir d'une apatite lacunaire

Les analyses précédentes ont montré que l'utilisation d'un précurseur lacunaire monophasé synthétisé par précipitation en milieu aqueux permettait d'obtenir une réactivité plus importante vis-à-vis du carbonate de césium. En effet, la fenêtre thermique de la réaction est considérablement abaissée par rapport aux précurseurs multiphasés obtenus par voie sèche et présentés dans le chapitre 5 : 250-380°C au lieu de 700-800°C. Ceci peut traduire aussi bien l'influence du mode de synthèse qui, dans le premier cas, génère une poudre très finement divisée, donc plus réactive, que l'influence de l'instabilité thermique du précurseur. L'apparition d'une phase secondaire de formule $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ dès 800°C ne permet pas toutefois de garantir une incorporation quantitative du césium dans la structure apatitique au delà de cette température. Le problème se pose alors, comme précédemment, de connaître la durabilité de la phase secondaire.

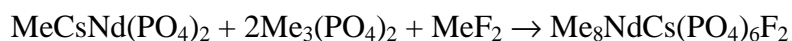
2 Synthèse à partir d'un phosphate de césium

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche pour des températures comprises entre 700 et 1000°C. L'équation bilan générale qui traduit cette réaction s'écrit :



Cette gamme de température de synthèse s'avère incompatible dans sa partie supérieure avec l'emploi de carbonate de césium dont la stabilité en température est inférieure à 860°C. C'est l'une des raisons pour lesquelles, une précalcination des réactifs, à l'exception de Cs_2CO_3 , avait été envisagée pour former un précurseur dans le protocole établi par SENAMAUD [SEN 99a].

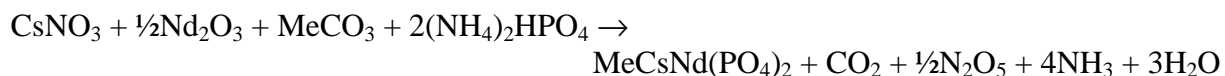
L'une des alternatives envisagée ici est de remplacer le carbonate de césium par un composé plus stable permettant une synthèse directe de l'apatite. Ceci implique l'incorporation préalable du césium dans un phosphate d'alcalino-terreux et de néodyme. La nouvelle réaction prend alors la forme :



Des phases du type $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$ (avec $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$) sont effectivement décrites dans la littérature et présentent une stabilité thermique supérieure à 1000°C [KEL 85]. La partie III de ce mémoire étant consacrée à l'étude particulière de ces composés, nous ne précisons ici que le mode de synthèse utilisé et les conditions de calcination.

2.1 Synthèse des réactifs

Les phases $\text{Me}^{\text{II}}\text{CsNd}(\text{PO}_4)_2$ (avec $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) ont été synthétisées par calcination de 18 heures à 1000°C de nitrates, carbonates et oxydes des différents cations avec du di-ammonium hydrogénophosphate [KEL 85] suivant l'équation bilan :



La figure 2.30 présente les diagrammes de diffraction des rayons X pour le composé calcique (gauche) et le composé strontique (droite).

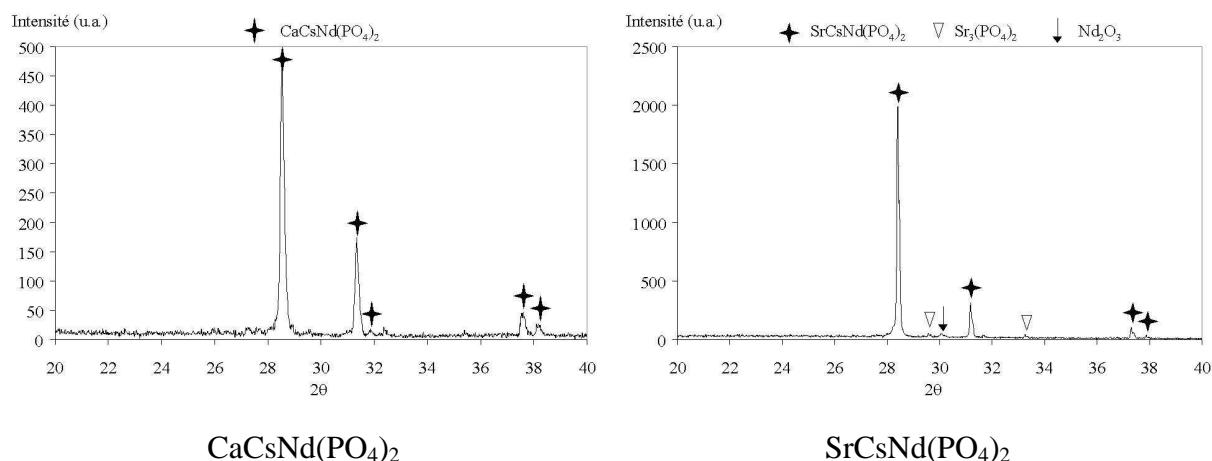
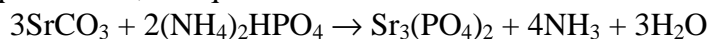


Figure 2.30 : DRX de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ (gauche) et $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$ (droite) obtenus par calcination à 1000°C pendant 18 heures

On observe dans le cas de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ la présence de quelques raies de faible intensité non-indexées dont l'interprétation sera développée dans la partie III. Pour ce qui est de $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$, un phosphate de strontium de formule $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ et des traces d'oxydes de néodyme sont révélées. Ceci implique que la réaction de synthèse de l'apatite au strontium correspondante sera réalisée avec un excès de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ par rapport à la stœchiométrie.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a été obtenu de manière analogue à celle présentée dans le paragraphe 1.3 par calcination à 900°C pendant 6 heures de phosphate tricalcique commercial. La formation de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ répond, quant à elle, à l'équation bilan :



La calcination est réalisée en deux étapes entrecoupées d'un broyage manuel, à 900°C puis à 1200°C pendant 6 heures.

La figure 2.31 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (à gauche) et $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (à droite) ainsi formés. Ceux-ci sont considérés comme purs à la limite de détection de cette technique près.

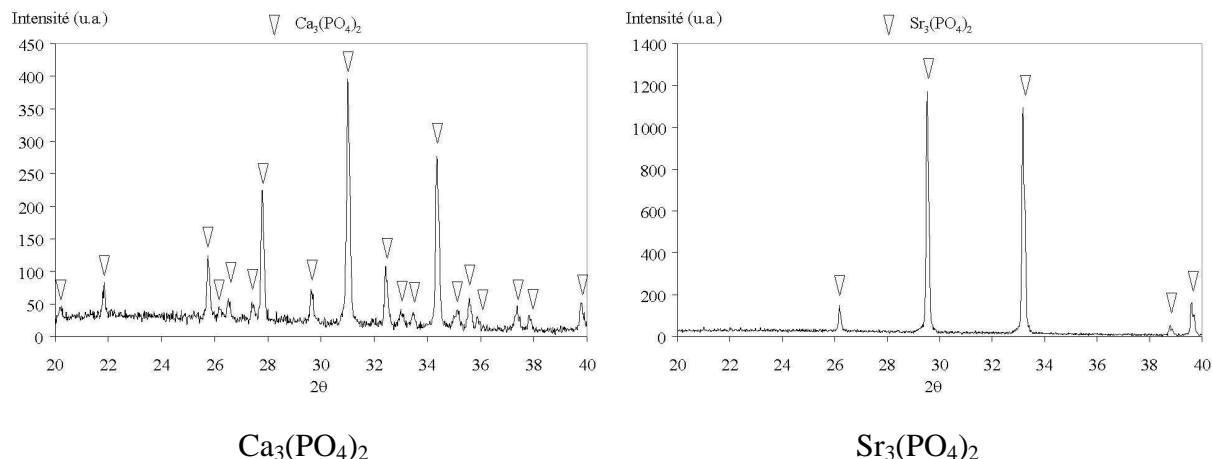


Figure 2.31 : DRX de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (gauche) et $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (droite)

2.2 Etude de la réactivité des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr)

La réactivité des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 a été suivie par ATD/ATG pour déterminer les températures de calcination. La figure 2.32 présente les courbes obtenues pour les deux compositions étudiées.

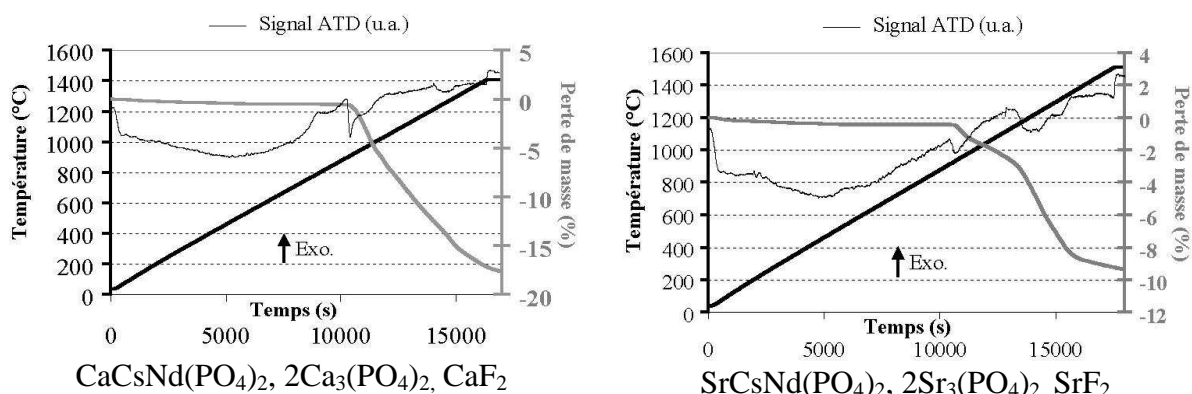
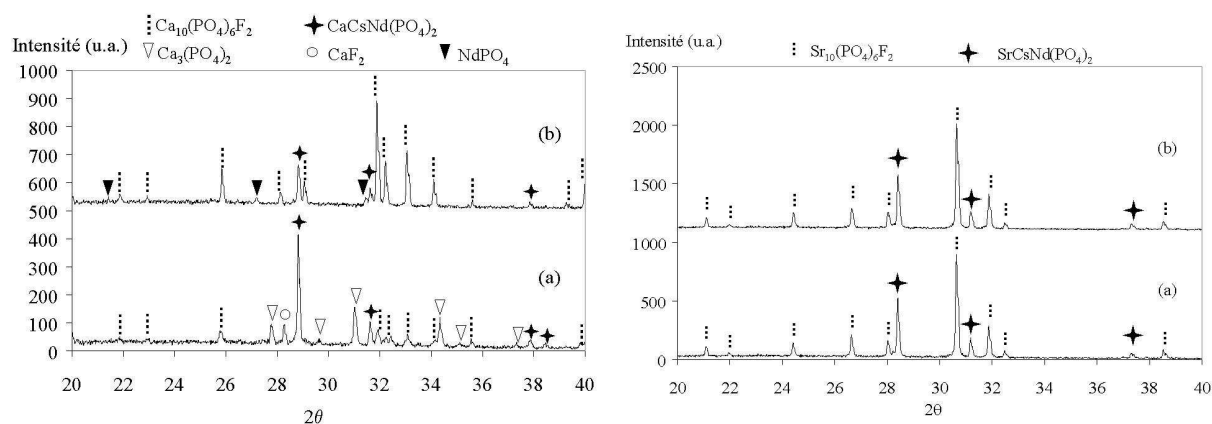


Figure 2.32 : ATD/ATG de la réactivité des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr)

Dans chacun des cas, on met en évidence une stabilité thermique des mélanges inférieure à chaque constituant pris isolément. Cette limite supérieure de température vaut 908°C pour le composé calcique et 915°C pour le composé strontique. Au delà, on observe d'importantes pertes de masse qui s'interprètent par la volatilisation de certains éléments. Pour cette raison, nous nous sommes fixés des températures de calcination inférieures à ces valeurs et les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X.

2.3 Evolution en fonction de la température

La figure 2.33 présente l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination.



CaCsNd(PO₄)₂, 2Ca₃(PO₄)₂, CaF₂
750°C-3h (a), 850°C-3h (b)

SrCsNd(PO₄)₂, 2Sr₃(PO₄)₂, SrF₂
800°C-3h (a), 900°C-3h (b)

Figure 2.33 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température lors de la calcination des mélanges MeCsNd(PO₄)₂, 2Me₃(PO₄)₂, MeF₂ (Me = Ca, Sr)

Cas du mélange CaCsNd(PO₄)₂, 2Ca₃(PO₄)₂, CaF₂

A 750°C, le milieu réactionnel est encore constitué en grande majorité par les réactifs de départ (figure 2.33, gauche, diagramme a). Cependant, on met déjà en évidence le début de la formation d'une fluorapatite phosphocalcique. Avec l'augmentation de la température de calcination, on observe la disparition progressive des phases Ca₃(PO₄)₂ et CaF₂ en même temps que l'accroissement de l'intensité des raies correspondant à l'apatite. En parallèle, on note l'apparition de monazite, NdPO₄, en faibles proportions (figure 2.33, gauche, diagramme b). La phase CaCsNd(PO₄)₂, quant à elle, est toujours présente en quantités importantes quelle que soit la température de calcination.

Le néodyme n'étant apporté dans le milieu que sous forme de CaCsNd(PO₄)₂, la formation de monazite indique une réaction de ce produit. La diffraction des rayons X ne nous renseigne pas en revanche sur la nouvelle répartition du calcium et du césium rendu ainsi disponible (incorporation dans l'apatite en formation, recombinaison pour former une phase amorphe,...).

Cas du mélange SrCsNd(PO₄)₂, 2Sr₃(PO₄)₂, SrF₂

On n'observe pas d'évolution de la composition du mélange suivant la température de calcination. Celui-ci est constitué d'une fluorapatite phosphostrontique et par la phase SrCsNd(PO₄)₂.

Paramètres de maille

Les paramètres de maille des différentes apatites ont été calculés et comparés aux données figurant dans les fiches JCPDS. Le tableau 2.24 rassemble ces résultats.

Me	Calcination / JCPDS	a (en Å)	c (en Å)
Ca	850°C-3h	9,373	6,886
Ca	15-0876 (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂)	9,368	6,884
Sr	900°C-3h	9,718	7,287

Sr	50-1744 ($Sr_{10}(PO_4)_6F_2$)	9,717	7,285
----	----------------------------------	-------	-------

Tableau 2.24 : Paramètres de maille des apatites formées au cours de la calcination des mélanges $MeCsNd(PO_4)_2$, $2Me_3(PO_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr)

La différence observée entre les données expérimentales et celles de la littérature ne dépasse pas 0,005 Å. Sur la base de ces calculs, les compositions des apatites synthétisées semblent donc proches des formulations non substituées référencées (sans césium et néodyme). Afin de déterminer la répartition du césium dans le matériau, une microanalyse a été réalisée.

2.4 Microanalyse EDX

Les échantillons précédents ont été inclus dans une résine organique puis observés au microscope électronique à balayage après métallisation au carbone. Les tableaux 2.25 et 2.26 présentent la composition des différentes phases identifiées.

Phase	Ca	Nd	Cs	P	O	F	O (tunnel)	% Cs (massique)
1	9,92 (0,02)	0,08 (0,02)	0 (0,01)	6	24	1,92	0,08	0
2	0,76 (0,02)	0,99 (0,05)	1,6 (0,1)	1,99 (0,05)	8	-	-	37,1
3	0,3 (0,3)	0,82 (0,06)	0,02 (0,01)	1,04 (0,04)	4	-	-	1,0

L'écart type est donné entre parenthèses pour les valeurs qui sont directement issues de la quantification expérimentale (cf. annexe 3).

Tableau 2.25 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX du mélange $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 calciné à 850°C pendant 3 heures

Phase	Sr	Nd	Cs	P	O	F	O (tunnel)	% Cs (massique)
1	9,97 (0,04)	0,03 (0,04)	0	6	24	1,97	0,03	-
2	0,9 (0,1)	1,0 (0,1)	1,5 (0,2)	1,95 (0,07)	8	-	-	35,7
3	2 (0)	-	-	-	-	2	-	0

L'écart type est donné entre parenthèses pour les valeurs qui sont directement issues de la quantification expérimentale (cf. annexe 3).

Tableau 2.26 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX du mélange $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, SrF_2 calciné à 900°C pendant 3 heures

Cas du mélange $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2

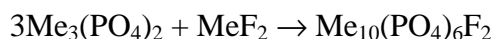
Les trois phases précédemment identifiées par diffraction des rayons X sont retrouvées lors de cette microanalyse. En effet, la phase notée 1 correspond à l'apatite, celle notée 2 à $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ et la troisième à la monazite, NdPO_4 . En accord avec le calcul des paramètres de maille de la structure apatitique, la composition donnée reste proche d'une apatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Celle-ci ne contient pas de césium. Cet élément est en effet resté confiné dans la phase $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$. Cependant, la valeur élevée du nombre d'atomes de césium par rapport à la valeur attendue (1,5 au lieu de 1) suggère un enrichissement de la surface des grains en cet élément. Celui-ci pourrait provenir de la déstabilisation de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ suite à la formation de l'apatite. $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ se comporterait donc comme un réservoir de calcium et de phosphore pour la synthèse de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. La libération de néodyme qui en résulte est responsable de l'apparition de monazite. De même, le césium rendu disponible crée alors une couche de composition indéterminée en surface de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$. L'instabilité de cette dernière au delà de 900°C pourrait expliquer les pertes de masse constatées sur les courbes thermogravimétriques (figure 2.32, gauche).

Cas du mélange $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, SrF_2

Trois phases ont été identifiées par microanalyse EDX. Les deux premières correspondent respectivement à l'apatite strontique et à $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$ déjà mis en évidence sur les diagrammes de diffraction des rayons X. La troisième a été attribuée à la présence en faibles proportions de SrF_2 . Comme pour le mélange calcique, on observe que l'apatite ne contient pas de césium et que $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$ semble présenter une sur-stœchiométrie en cet élément.

Bilan sur la réaction à partir d'un phosphate de césium

Les données précédentes attestent du faible taux d'incorporation du césium dans les apatites obtenues par calcination des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr). La composition trouvée se rapproche ainsi de la formule $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. La formation d'apatite résulte majoritairement de la réaction directe entre $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ et MeF_2 (Me = Ca, Sr) selon l'équation bilan :



Ceci est confirmé par la disparition des raies de la phase $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ en diffraction des rayons X lorsque la température de calcination augmente. Parallèlement, le fluorure de calcium/strontium, consommé pour cette synthèse, n'est retrouvé qu'en faibles proportions.

La phase $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, quant à elle, est systématiquement détectée. Un enrichissement en césium de la surface des grains souligne cependant sa déstabilisation lors de la formation de l'apatite. En effet, la synthèse de l'apatite requiert d'importantes quantités de phosphore et de calcium/strontium. Ces éléments peuvent ainsi être directement libérés par $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$ ce qui aboutit à la phénoménologie observée. La décomposition de la phase superficielle annexe, riche en césium, au delà de 900°C , peut expliquer les pertes de masse constatées pour ces températures. La présence de raies de faible intensité détectées en particulier sur le diffractogramme de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ peut également indiquer que les réactifs préparés n'étaient pas purs et comportaient déjà une phase secondaire responsable des comportements observés. La caractérisation plus précise des composés du type $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$ sera détaillée dans la troisième partie.

3 Synthèse à partir de métaphosphate de césium

Certaines données bibliographiques font état de la synthèse de pyromorphites (apatites contenant du plomb) lacunaires à partir d'un métaphosphate d'alcalin suivant l'équation bilan :



MATHEW et al. [MAT 80] décrivent notamment la structure d'une telle apatite dans le cas où A est le potassium. L'existence de ces phases lacunaires à "haute" température ($T = 800^\circ\text{C}$) est expliquée par la présence d'une paire électronique libre dans l'ion Pb^{2+} qui engendre un encombrement des tunnels. Ces formulations sont à rapprocher de celles étudiées par WONDRATSCHEK [WON 63] (cf. § 2.1). Considérant que ce dernier était déjà parvenu à former une pyromorphite au césium en proportions minoritaires par un autre protocole, l'extrapolation des travaux de MATHEW [MAT 80] au cas du césium a été entreprise. A titre de comparaison, des pyromorphites obtenues par la même méthode que celle décrite par WONDRATSCHEK sont présentées.

3.1 Réactifs

- Synthèse type WONDRATSCHEK : tous les réactifs sont des produits commerciaux (CsNO_3 , PbO , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)
- Synthèse type MATHEW :
 - $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$Ce phosphate de plomb a été obtenu en calcinant un mélange stœchiométrique (3PbO , $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) à 1100°C pendant une heure. Le calcinat, parfaitement cristallisé, a été caractérisé par diffraction des rayons X (figure 2.34).

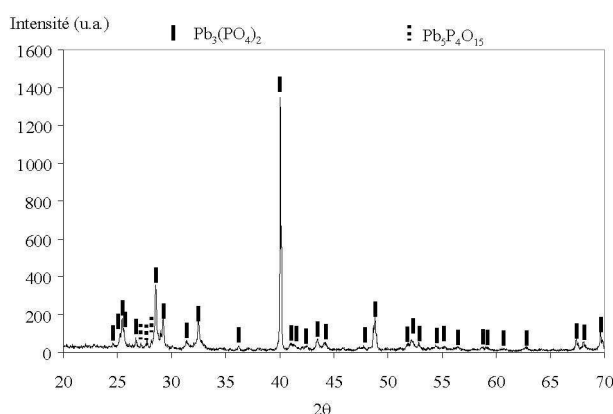


Figure 2.34 : DRX de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Le produit ainsi obtenu comporte quelques traces de $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15}$ qui pourraient s'expliquer par un déficit en plomb. On met également en évidence l'existence d'une direction préférentielle de diffraction correspondant au plan (600) de la maille monoclinique base centrée de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta = 40,093^\circ$, $I/I_0 = 16$, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$).

- CsPO_3

La synthèse de ce réactif sera abordée en détail dans la partie III de ce travail (Partie III, Chapitre 9, § 2.2.2.1).

3.2 Etude de la réactivité

La réactivité des mélanges (8PbO , 2CsNO_3 , $6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) (mélange type WONDRATSCHEK) et ($2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 2CsPO_3 , 2PbO) (mélange type MATHEW) préalablement séchés à l'étuve à 100°C toute une nuit a été étudiée par ATD/ATG. Les figures 2.35 et 2.36 illustrent les résultats issus de cette analyse.

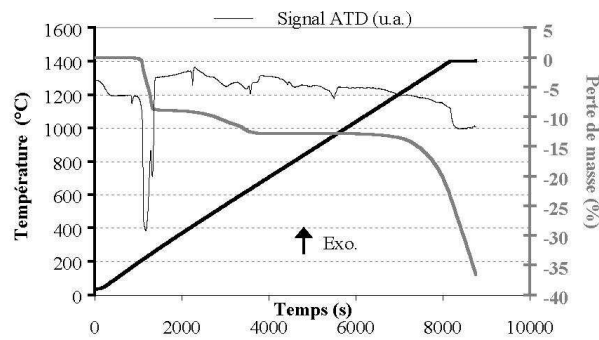


Figure 2.35 : ATD/ATG du mélange (8PbO, 2CsNO₃, 6(NH₄)₂HPO₄)

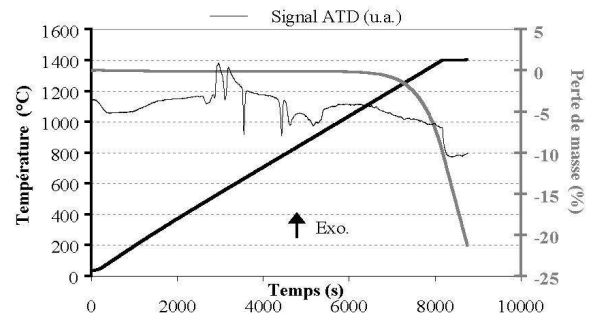


Figure 2.36 : ATD/ATG du mélange (2Pb₃(PO₄)₂, 2CsPO₃, 2PbO)

Dans le premier cas (WONDRATSCHEK), on observe une perte de masse pour $T < 1000^{\circ}\text{C}$ de 12,86% qui est conforme à la perte théorique attendue de 12,99%. Cette perte tient compte de la décomposition à 100°C à l'étuve de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ suivant :



Puis aucune autre perte n'est observée jusqu'à 1070°C environ. Au delà, le départ d'éléments volatils est mis en évidence.

Un comportement analogue est observé pour le mélange type MATHEW (figure 2.36) pour la même température (1070°C). Cette observation suggère donc qu'il pourrait s'agir du même mécanisme dans les deux cas.

Afin de caractériser les phases formées, des lots de poudres correspondant aux deux mélanges ont été calcinés puis analysés par diffraction des rayons X et microanalyse EDX.

3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les figures 2.37 et 2.38 représentent les diagrammes de diffraction X après calcination en fonction du type de mélange utilisé.

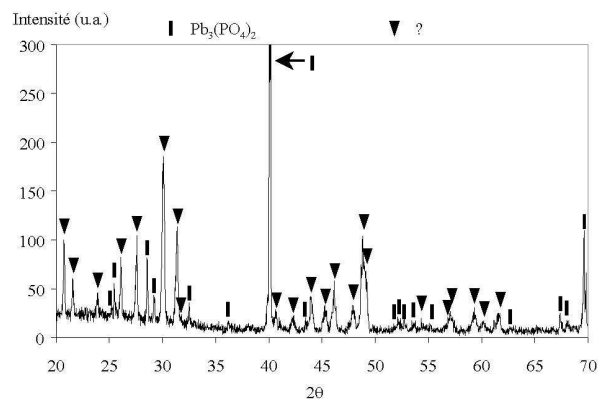
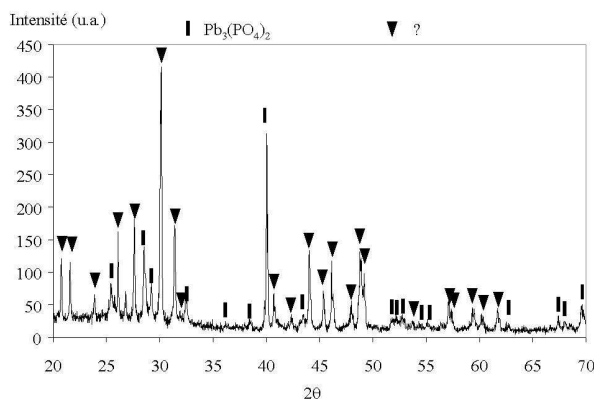


Figure 2.37 : DRX du mélange (8PbO, 2CsNO₃, 6(NH₄)₂HPO₄) après deux calcinations successives à 700°C -6h et à 1000°C -6h

900°C-6h

Par comparaison avec les données du fichier JCPDS, la phase $Pb_3(PO_4)_2$ est identifiée sans ambiguïté. En revanche, il subsiste un ensemble de raies communes aux deux diffractogrammes qui ne sont pas indexées. Ces raies sont cohérentes avec l'existence d'une phase possédant une maille hexagonale de paramètres $a = 9,86 \text{ \AA}$ et $c = 7,44 \text{ \AA}$. Or, le composé $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, de structure apatitique possède des paramètres très voisins [BRU 95] ($a = 9,866 \text{ \AA}$; $c = 7,426 \text{ \AA}$). On peut donc postuler que ces raies correspondent effectivement à une apatite. Il est cependant impossible de conclure sur l'incorporation ou non de césium à partir de ce seul résultat. Une microanalyse a donc été réalisée pour lever cette indétermination.

On remarque également que l'apatite aussi bien que $Pb_3(PO_4)_2$ ont un rapport $\alpha \left(\frac{Pb + Cs}{P} \right)$ inférieur ou égal à 1,667 qui est le rapport théorique de ces éléments. L'analyse thermogravimétrique précédente n'ayant révélé aucune volatilisation pour des températures correspondant aux températures de calcination utilisées, ceci implique la présence de phases de rapport strictement supérieur à 1,667 présentant un caractère partiellement amorphe.

3.4 Microanalyse par EDX

La microanalyse par EDX des échantillons calcinés en fonction du type de mélange est présentée dans le tableau 2.27.

Type de mélange	Phase	Pb	Cs	P	O	O (tunnel)	Attribution	% Cs
WONDRATSCHEK	1	0,30	0,98	0,89	3	-	CsPO ₃	48,6
	2	3,12	0,01	1,95	8	-	Pb ₃ (PO ₄) ₂	0,16
	3	9,54 (0,17)	0,46 (0,17)	6	24	0,77	Apatite	2,33
MATHEW	1	1,21 (0,11)	0,55 (0,12)	1,00 (0,02)	4	-	PbCsPO ₄	17,5
	2	0,01 (0,01)	3,33 (0,16)	0,95 (0,06)	4	-	Cs ₃ PO ₄	82,3
	3	8,90 (0,46)	1,10 (0,46)	6	24	0,45	Apatite	5,69

Les chiffres entre parenthèses représentent les écarts types. Ils ne sont donnés que pour des valeurs non calculées et lorsque le nombre de points de mesure est suffisant (cf. annexe 3 pour le calcul des formules structurales). % Cs correspond au pourcentage massique expérimental en césium.

Tableau 2.27 : Formules structurales déduites de la microanalyse par EDX des pyromorphites en fonction du type de mélange

Dans les deux cas, on met en évidence la présence d'une apatite au plomb contenant du césium. Le pourcentage pondéral en cet élément varie de 2,33 (WONDRATSCHEK) à 5,70% (MATHEW). Plusieurs phases secondaires qui piègent des proportions importantes de césium sont également détectées : CsPO₃ (%Cs : 48,6), PbCsPO₄ (%Cs : 17,5), Cs₃PO₄ (%Cs : 82,3). Il est à noter que PbCsPO₄ est dégradé par le faisceau électronique ce qui induit des pertes en

éléments volatils et notamment en césium conduisant à sous-évaluer sa teneur dans cette phase.

Cette analyse ne permet pas de conclure d'identifier tous les composés présents. Ainsi, pour un mélange de type MATHEW, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ a été mis en évidence par diffraction des rayons X, alors qu'il n'a pas été retrouvé par microanalyse. Cette observation souligne les limites de la caractérisation locale.

Le tableau 2.28 regroupe finalement l'ensemble des résultats obtenus

Type de mélange	DRX	α_{DRX}	Microanalyse EDX	α_{EDX}
WONDRATSCHEK	Apatite	1,667	$\text{Pb}_{9,54}\text{Cs}_{0,46}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0,77}$	1,667
	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	$\text{Pb}_{3,11}\text{Cs}_{0,01}\text{P}_{1,98}\text{O}_8$	1,58
	-	-	$\text{Pb}_{0,30}\text{Cs}_{0,98}\text{P}_{0,89}\text{O}_3$	1,44
MATHEW	Apatite	1,667	$\text{Pb}_{8,90}\text{Cs}_{1,10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0,45}$	1,667
	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	-	-
	-	-	$\text{Pb}_{0,01}\text{Cs}_{3,33}\text{P}_{0,95}\text{O}_4$	3,52
	-	-	$\text{Pb}_{1,21}\text{Cs}_{0,55}\text{P}_{1,01}\text{O}_4$	1,74

Tableau 2.28 : Comparaison des résultats obtenus par DRX et microanalyse EDX pour les pyromorphites synthétiques en fonction du type de mélange

Comme on peut le constater, la présence de phases de rapport α supérieur à 1,667 permet d'expliquer la formation de phosphate de plomb, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ qui possède un rapport inférieur à la valeur fixée par le mélange des réactifs. En l'absence de volatilisation, la non-détection par EDX de ces phases dans certains échantillons (mélange type WONDRATSCHEK) peut être expliquée par une statistique d'échantillonnage insuffisante (nombre de points d'analyse trop faible) ou des tailles de grains trop petites.

Bilan de la réaction à partir d'un métaphosphate de césium

Conformément aux conclusions émises lors des études sur les apatites issues du protocole mis au point par SENAMAUD et al. [SEN 99a] [SEN 99b], on trouve ici un taux de césium incorporé dans les pyromorphites (4% en moyenne) supérieur à celui des apatites calciques. Ce résultat est en accord avec la diminution de la contrainte stérique quand le volume de maille augmente. Cependant, quel que soit le mode de synthèse considéré, on aboutit à une répartition du césium entre plusieurs phases. Or, certaines, comme Cs_3PO_4 ou CsPO_3 , contiennent des teneurs pondérales en cet élément importantes et sont hautement solubles. Elles ne permettent donc pas d'envisager un conditionnement sûr dans ces matériaux.

Chapitre 7 : Durabilité d'une apatite au césium et bilan général

Quel que soit le système envisagé, le mode de synthèse utilisé, les matériaux précédemment obtenus sont polyphasés. La durabilité de ces matrices est donc conditionnée par la phase la moins pérenne. Ce problème est accentué par la spéciation du césium qui conduit à l'apparition de phases secondaires riches en cet élément. Pour des raisons évidentes, les performances en lixiviation de toutes les compositions testées n'ont pu être évaluées. En effet, la durée d'une telle expérience s'étale sur environ un mois, analyses des solutions non comprises (cf. annexe 1). De plus, cela requerrait une étude plus poussée des phases secondaires pour lesquelles on ne dispose pas toujours des données de composition et de synthèse nécessaires. Pour cette raison, la formulation correspondant à Ca-Brith10 qui reprend l'ensemble des problèmes rencontrés et permet de bénéficier des caractérisations fines par microsonde effectuées par SENAMAUD [SEN 99a] sur des pastilles frittées a été choisie pour le test de lixiviation. La composition de la poudre obtenue par calcination à 800°C pendant une heure a été précisée dans les tableaux 2.9 et 2.13.

1 Frittage de la poudre Ca-Brith10

Une pastille dense de composition Ca-Brith 10 a été utilisée pour un test de lixiviation en soxhlet. A cet effet, la frittabilité de la poudre de départ a été étudiée.

1.1 Effets de la température

Comme illustré dans le tableau 2.9 (cf. chapitre 5, § 3.2), la composition du matériau dépend de la température de calcination. Ainsi, la figure 2.13, qui représente l'évolution des diagrammes de diffraction X de la poudre Ca-Brith10 pour la fenêtre thermique de la réaction, met en évidence plusieurs évènements :

- On observe une diminution de l'intensité des raies de diffraction des phases NdPO_4 et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_7$ avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à leur complète disparition à 800°C. Or, pour cette température les travaux de SENAMAUD [SEN 99a] ont démontré que le système était polyphasé et constitué d'une apatite contenant environ 1,99% de césium en masse et d'une phase secondaire, B, dont l'attribution à un composé défini n'a pas été possible (cf. chapitre 5, § 3.3). Cet auteur a également observé que pour un temps de calcination supérieur à 1 heure ou une température de 820°C, la phase $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ était observée sur les diffractogrammes [SEN 99a].
- Aucun changement significatif des paramètres de maille de l'apatite n'étant détecté au cours de cette évolution, on peut émettre l'hypothèse que l'apatite évolue peu et ne contribue que faiblement à la réactivité.

On peut donc proposer l'évolution thermique suivante :

- Entre 700 et 800°C, il y a réaction entre NdPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_7$, la silice libre et Cs_2CO_3 pour former une phase amorphe, B.
- Au delà de 800°C, on met en évidence la cristallisation de la phase $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ à partir de B.

Si la température de frittage choisie est supérieure à la température de synthèse, on peut donc s'attendre à une évolution de la composition au cours du frittage.

1.2 Broyage

Afin d'obtenir la température de frittage la plus basse possible, la réactivité de la poudre a été accrue par broyage.

Pour cela le matériau pulvérulent a été broyé par attrition dans un attriteur de modèle Attritor 01-HD, SODEXIM S.A.. Ce broyage a été effectué dans de l'éthanol avec des billes de zircone yttriée haute pureté de 1 et 2 mm de diamètre en quantités pondérales égales. La pale rotative et la jarre, de contenance 570 cm³ sont en Nylon 6-6. Le taux de charge masse de billes/masse de poudre est de 9/1 soit une masse de poudre d'environ 100g. La durée du broyage a été fixée à 4 heures et la vitesse de rotation de la pale à 450 tr/min. L'efficacité du broyage a été suivie par mesure de la surface spécifique de la poudre. Elle vaut, après attrition, 6,39 m²/g (contre moins de 0,20 m²/g avant broyage).

1.3 Détermination des conditions opératoires de frittage

La température de frittage a été déterminée à partir du suivi du retrait en température d'une pastille de 10 mm de diamètre, compactée sous 100 MPa, au cours d'une analyse dilatométrique. La rampe de chauffe utilisée est de 20°/min jusqu'à un palier de 5 minutes à 1250°C. Le refroidissement est effectué à la même vitesse que la chauffe. La figure 2.39 présente la courbe de retrait en fonction du temps.

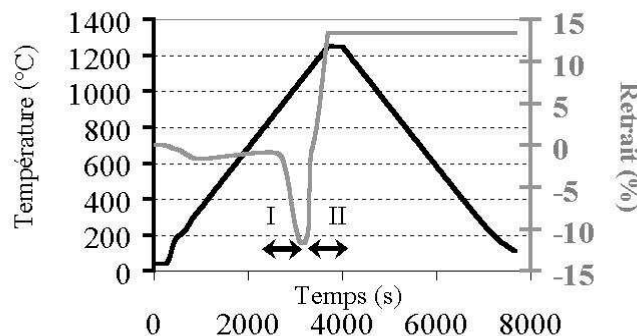


Figure 2.39 : Courbe de retrait en température pour une pastille de composition Ca-Brith10 obtenue par calcination à 800°C pendant une heure : frittage (I) et décomposition (II)

Le début du retrait est observé pour une température de 890°C. A ce niveau, la courbe fait apparaître deux zones de température distinctes et successives pour lesquelles le matériau

subit d'abord un retrait puis une dilatation. La première zone correspondant au retrait est située entre 890 et 1070°C avec un point d'inflexion à 993°C : c'est le frittage. Au delà de 1070°C, la pastille se dilate jusqu'à dépasser la borne supérieure autorisée par la programmation de l'appareillage (+ 500 µm par rapport à la valeur L_0) d'où l'apparition d'un palier. Cette seconde zone correspond à la décomposition du matériau. La stabilité thermique de celui-ci avait été évaluée par SENAMAUD à 1100°C par ATD/ATG [SEN 99a]. Le gonflement constaté est alors imputable à l'apparition de bulles de gaz générées par la volatilisation de certains éléments.

Les données exploitables à partir de cette analyse peuvent être résumées de la façon suivante : la température de frittage doit être supérieure à 890°C et comprise dans la première zone de température. Il n'est pas souhaitable de dépasser 1070°C au cours de cette opération ce qui dégraderait gravement le matériau.

Pour obtenir la pastille la plus dense possible et s'affranchir d'éventuels problèmes de volatilité du césium, le choix d'un frittage sous charge a été effectué. Ceci permet en effet de diminuer au maximum la température de frittage

1.4 Frittage sous charge

Pour travailler au-dessus de 850°C, une chambre en graphite a été utilisée. Ceci a imposé l'emploi d'une atmosphère de frittage sans oxygène pour éviter l'usure prématurée de la chambre. L'opération s'est donc déroulée sous flux d'argon. De plus, de façon à éviter la diffusion du carbone dans la pastille et faciliter le démoulage, les parois de la chambre, le piston et la cale ont été recouverts avec une barbotine de nitrure de bore à base d'éthanol. Le cycle de température -pression est schématisé sur la figure 2.40.

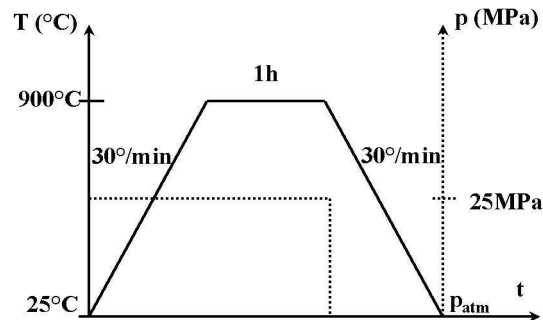


Figure 2.40 : Schéma du cycle de frittage sous charge pour une pastille de composition Ca-Brith10 obtenue par calcination à 800°C pendant une heure

Après une rampe de chauffe de 30°/min, un palier à 900°C est maintenu pendant une heure avant refroidissement jusqu'à température ambiante. Une pression de 25 MPa est maintenue en montée et en palier de température.

La densité de la pastille après frittage a été estimée par mesure géométrique et a été comparée à la densité obtenue par pycnométrie à hélium sur une poudre issue d'une pastille sacrificielle. Cette dernière a été assimilée à la densité théorique sous réserve d'une porosité fermée

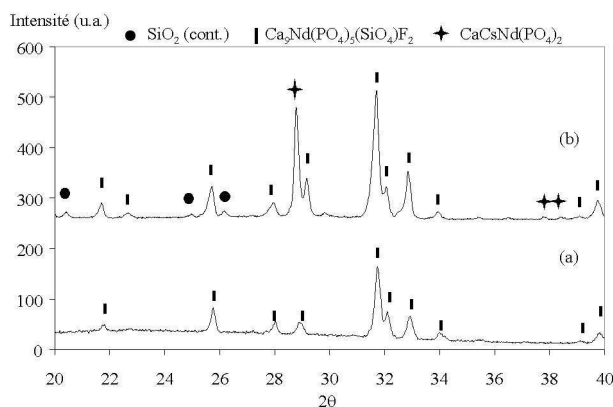
négligeable. Le taux de densification qui représente le rapport de ces deux densités en a été déduit (tableau 2.29).

Densité géométrique	Densité théorique (pycnométrie à hélium)	Taux de densification
3,822	3,931	97,2%

Tableau 2.29 : Densité de la pastille obtenue par frittage sous charge à 900°C pour la composition Ca-Brith10

Le taux de densification obtenu étant supérieur à 92%, la porosité est donc essentiellement fermée.

Cette pastille a ensuite été caractérisée par diffraction des rayons X (figure 2.41). Deux phases ont ainsi été identifiées : une apatite ($\alpha = 1,667$) et un autre phosphate analogue à $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ ($\alpha = 1,5$). Comme attendu, le frittage a donc été réactif (cf. § 1.1). Ce résultat est conforme à l'analyse phénoménologique en température proposée.



Remarque : la silice provient d'une contamination lors du polissage.

Figure 2.41 : Diagrammes de diffraction X de la pastille après frittage sous charge : poudre avant frittage (a) et pastille frittée (b).

Aucune phase de rapport α supérieur à 1,667 n'ayant été détectée, cette caractérisation suggère la présence d'une ou plusieurs phases amorphes ($\alpha > 1,667$) de façon à équilibrer le bilan matière.

2 Lixiviation de la pastille obtenue par frittage sous charge

La composition de la pastille avant lixiviation a été déterminée par analyse chimique. Le tableau 2.30 présente les résultats obtenus et les compare à la composition théorique. Ces analyses du solide ont été réalisées au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Orléans, France). Le néodyme a été mesuré par ICP/MS, le calcium et le césium par ICP/AES, le phosphore et le silicium par absorption atomique et le fluor par ionométrie.

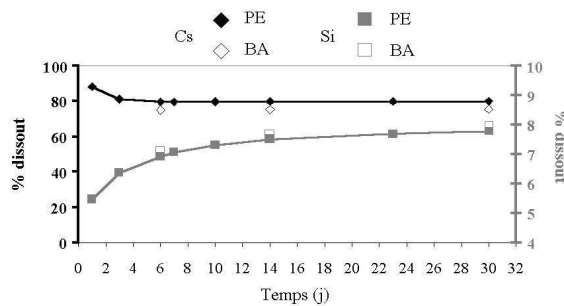
	Ca	Nd	Cs	P	Si	F
Théorie	21,7%	22,3%	10,3%	11,9%	2,2%	1,5%
Analyse	21,1%	17,8%	11,1%	11,4%	1,4%	0,9%

Tableau 2.30 : Composition chimique de la pastille frittée avant lixiviation (pourcentages massiques)

Excepté pour le néodyme, aucun écart supérieur à 0,8% par rapport aux valeurs attendues n'est constaté. Le comportement singulier du néodyme n'a pas à ce jour été expliqué.

Le test de lixiviation a été réalisé en soxhlet à 100°C avec de l'eau distillée avec trois changements de ballon (cf. annexe 1). Au terme des 30 jours du test, la nacelle a été retirée. On a ainsi observé un délitage macroscopique de la pastille. Cette instabilité mécanique a été attribuée à la dissolution d'une phase secondaire soluble.

La figure 2.42 donne l'évolution du pourcentage en éléments dissous pour le césium et le silicium, éléments qui ne reprécipitent pas dans les conditions du test, en fonction du temps par rapport à la composition déduite de l'analyse sur une pastille saine (tableau 2.30).



PE : valeurs déduites des prélèvements ; BA : valeurs déduites après reprise acide des ballons

Figure 2.42 : % de césium et de silicium dissous au cours de l'altération à 100°C en soxhlet de la pastille CaBrith10

Remarques :

- Deux changements de ballons ont été effectués à $t = 6$ et 14 jours (cf. annexe 1 pour description du protocole).
- Les valeurs présentées sont les pourcentages dissous cumulés sur l'ensemble des trois séquences.

Dès les premières 24 heures, on observe un relâchement rapide de césium. La proportion libérée au terme de 6 jours d'altération représente 80% de la quantité initialement contenue dans la pastille. Cette fraction n'évolue ensuite quasiment plus sur le reste de la durée du test. Elle représente donc la fraction labile de césium dans le matériau.

Considérant le comportement du silicium, on constate également un relâchement important en phase aqueuse (environ 8%) malgré une proportion faible dans le matériau (1,4%).

Ces deux observations suggèrent que la phase soluble responsable de la perte de cohésion de la pastille au cours du test pourrait être un silicate de césium. Cependant, aucune phase de ce type n'a été détectée, que ce soit par diffraction des rayons X ou microanalyse. Aussi, une autre interprétation a-t-elle été avancée. En effet, nous avons montré que la composition du matériau avait évolué au cours du frittage avec cristallisation de la phase $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ à partir d'un ensemble amorphe, B. Après cette cristallisation, la composition de B a donc

également évolué vers un état B'. Cette composition B' qui n'a pas été accessible à l'analyse pourrait expliquer le comportement observé.

Le matériau lixivié a été à nouveau caractérisé par diffraction des rayons X. La figure 2.43 présente l'évolution des phases au cours des différents traitements subis.

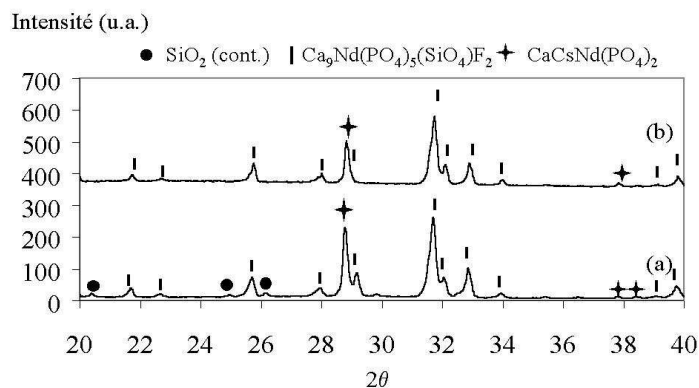


Figure 2.43 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'évolution structurale de la pastille Ca-Brith10 : pastille après frittage sous charge (a), pastille après 30 jours de lixiviation en soxhlet (b)

On remarque que les deux phases cristallines déjà décrites avant lixiviation sont retrouvées au terme du test. La raie principale de diffraction de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta = 28.861^\circ$ ($I/I_0=100$) ; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) semble toutefois moins intense que dans le matériau sain. Cependant, cette variation peut s'expliquer par l'existence d'une direction préférentielle de croissance cristalline selon l'axe c de cette structure (cf. partie III) qui conduit à un accroissement de l'intensité diffractée suivant cette direction. C'est le cas du diagramme (a) qui est acquis sur la pastille saine. Cet accroissement disparaît après un broyage suffisamment fin comme dans le cas du diagramme (b), acquis sur la poudre récupérée au fond de la nacelle du soxhlet.

La comparaison des raies de diffraction, hors direction préférentielle, de la britholite et de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ ne semble pas indiquer une modification sensible du rapport de proportion entre ces deux phases. La durabilité chimique apparente de ces deux composés par rapport à la fraction amorphe et soluble du système semble donc démontrée. Le relâchement quasi-immédiat de près de 80% du césium initial suggère que la différence, soit 20%, est répartie entre la britholite et $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$. Afin de déterminer dans quelle mesure ces deux phases ont immobilisé le césium, le matériau altéré a été observé au microscope électronique à balayage et analysé par EDX.

La figure 2.44 représente l'évolution morphologique de la surface de la pastille avant (gauche) et après altération (droite).

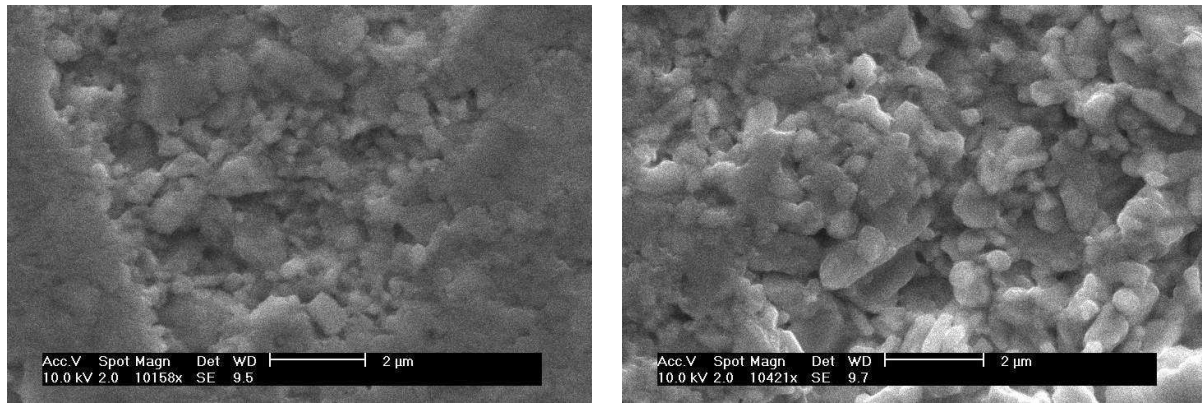


Figure 2.44 : Evolution morphologique de la surface de la pastille avant (gauche) et après lixiviation (droite)

En adéquation avec l'observation macroscopique de délitage de la pastille, la surface après altération fait apparaître un déchaussement des grains. On peut émettre l'hypothèse qu'il s'agit de la conséquence de la dissolution préférentielle d'une phase située aux joints de grains. Les grains observés ont pour leur majorité une taille comprise entre 300 nm et 1 µm.

Une microanalyse à partir des spectres EDX est très difficile à réaliser sur un tel échantillon. En effet, dans les conditions opératoires de caractérisation (tension d'accélération de 20 kV, spot de 5,5, distance à l'objectif de 10 mm), la sonde électronique crée une poire d'interaction que l'on peut assimiler en première approximation à un cube de 1 µm d'arête. Or cette valeur est supérieure à la taille des grains. D'où une relative imprécision sur les compositions. Celles-ci sont de fait moyennées sur plusieurs grains adjacents. Le tableau 2.31 présente les différentes nuances de composition détectées sur la pastille altérée.

Phase	Ca	Nd	Cs	P	Si	O	F	O (Tunnel)	% Cs (massique)
1	8,0 (0,3)	1,7 (0,4)	0,3 (0,1)	5,0 (0,3)	1,0 (0,3)	24	0,75	1,24	3,19
2	1,83 (0,07)	0,71 (0,04)	0,4 (0,1)	1,78 (0,05)	0,21 (0,02)	7,99	-	-	13,72

L'écart type est donné entre parenthèses pour les valeurs qui ne sont pas fixées ou calculées (cf. annexe 3).

Tableau 2.31 : Formules structurales déduites à partir des analyses semi-quantitatives par EDX de la pastille altérée

Le même type de caractérisation a été entrepris sur le matériau sain. Cependant, dans cette configuration, aucune différence de composition n'a été mise en évidence. L'ensemble des grains est apparu homogène. Ceci peut s'expliquer par les difficultés d'analyse précédemment évoquées auxquelles s'ajoutent d'autres effets inhérents au matériau non altéré : c'est le cas par exemple du taux de densification élevé de la pastille qui ne permet pas une analyse de grains isolés ou de la présence possible d'une phase soluble aux joints de grains. Cette caractérisation n'est donc pas présentée ici.

Les deux nuances de composition révélées sur le matériau altéré sont reliées aux deux phases cristallines détectées par diffraction des rayons X. Le tableau 2.32 résume les résultats issus de ces deux analyses.

Diffraction des rayons X	Analyse EDX
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_{8,0}\text{Nd}_{1,7}\text{Cs}_{0,3}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_1\text{F}_{0,75}\text{O}_{1,24}$ $\text{Ca}_{1,83}\text{Cs}_{0,4}\text{Nd}_{0,71}\text{P}_{1,78}\text{Si}_{0,21}\text{O}_{7,99}$

Tableau 2.32 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la pastille altérée

Compte tenu des réserves émises sur les conditions d'analyse, on observe que le phosphate $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ incorpore un pourcentage massique en césium plus faible que celui correspondant à la formule théorique (26,20%). Une stoechiométrie initiale dans le matériau sain différente de la composition théorique pourrait expliquer ce résultat. Toutefois, la proportion élevée de césium qui est restée immobilisée au sein de cette phase après lixiviation semble indiquer que la présence de cette phase dans le matériau de conditionnement n'est pas rédhibitoire.

Conclusion

Préalablement à l'étude de durabilité, le comportement au frittage d'une poudre de composition Ca-Brith10 calcinée à 800°C pendant une heure a été étudié. Cette analyse a montré que la densification du matériau après broyage survenait entre 890 (début du frittage) et 1070°C (limite de décomposition). Pour limiter les phénomènes de volatilisation, la poudre a été densifiée sous charge à 900°C pendant une heure sous 25 MPa. Le taux de densification atteint (97,2%) atteste que la porosité est essentiellement fermée et que la surface géométrique du monolithe produit peut être assimilée en première approximation à la surface accessible à l'eau en conditions d'altération. Si l'analyse chimique du solide confirme effectivement le bon accord avec les valeurs élémentaires attendues, la caractérisation de la pastille par diffraction des rayons X montre, en revanche, une évolution de la composition initiale avec la cristallisation d'un phosphate double de néodyme et de calcium, $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, à partir de la phase B.

Au terme d'une exposition de 30 jours à 100°C en soxhlet, environ 80% du césium a été libéré en solution et un délitage macroscopique de la pastille a été observé. Ces deux phénomènes ont été interprétés par l'hydrolyse rapide de phases secondaires de rapport α supérieur à 1,667 qui assuraient initialement la cohésion du fritté. Toutefois, la composition de telles phases n'a pu être précisée et le complément de césium retenu dans le solide, soit 20%, est finalement réparti entre une phase du type $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (%Cs : 13,72) et une phase de structure apatitique (%Cs : 3,19).

3 Bilan général de l'introduction du césium dans les structures apatitiques

- Utilisation d'un intermédiaire multiphasé obtenu par voie sèche

Concernant l'incorporation spécifique du césium dans la structure apatitique par le procédé mis au point par SENAMAUD [SEN 99a] [SEN 99b], on constate que le pourcentage massique piégé est relativement faible par rapport à la valeur attendue. L'une des explications

avancée pour interpréter ce phénomène réside dans l'importance de la contrainte stérique due à l'insertion du césium dans cette structure. En effet, plus l'écart de rayon ionique entre les ions du site Me de l'apatite et le césium est grand, moindre est l'incorporation de ce dernier. La formulation la mieux adaptée parmi celles étudiées est donc l'apatite au baryum avec un taux de césium supérieur à celui rencontré dans les apatites au calcium. Cependant, même dans cette configuration, la présence de phases secondaires, comme BaCsPO_4 , ne permet pas d'envisager un conditionnement sûr sans une étude préalable du comportement de ce composé. Or, comme nous le verrons dans la partie III, les phases du type XZPO_4 où X est un alcalino-terreux et Z un alcalin sont extrêmement solubles.

A ceci s'ajoutent des difficultés importantes d'interprétation inhérentes à la complexité des systèmes rencontrés. Ainsi, toutes les phases en présence n'ont pu être identifiées pour toutes les compositions. Il est alors difficile de déterminer les facteurs qui favorisent la réaction avec le carbonate de césium.

Pour simplifier le protocole opératoire et s'affranchir des problèmes liés à des précurseurs polyphasés, des voies de synthèse différentes ont donc été prospectées.

- Utilisation d'un intermédiaire monophasé

Utilisation d'une hydroxyapatite lacunaire

Lors d'une première approche, nous avons utilisé un précurseur de structure apatitique. Le passage d'un composé multiphasé à un intermédiaire réactionnel monophasé a été ainsi réalisé grâce à une hydroxyapatite synthétisée en milieu aqueux.

Si la meilleure réactivité de cette apatite vis à vis du carbonate de césium a été démontrée, sa faible stabilité thermique ne permet pas d'éviter la présence d'un phosphate de césium secondaire de formule $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$. De plus, le comportement de ce phosphate, qui incorpore la quasi-totalité du césium introduit reste une inconnue majeure et rédhibitoire pour ce matériau.

Utilisation d'un phosphate de calcium de formule $\text{Me}^{\text{II}}\text{CsNd}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

La faible tenue thermique du carbonate de césium comparativement aux températures classiques de synthèse par voie sèche des fluorapatites a conduit à privilégier des phosphates doubles d'alcalins et d'alcalino-terreux de formule $\text{Me}^{\text{II}}\text{CsNd}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) plus stables.

L'ensemble de ces essais montre que ces matériaux sont partiellement décomposés lors de la formation de l'apatite sans toutefois conduire à une incorporation du césium dans la structure apatitique. Le césium a ainsi été retrouvé sous la forme d'une phase métastable en surface de $\text{Me}^{\text{II}}\text{CsNd}(\text{PO}_4)_2$.

Utilisation d'un métaphosphate de césium de formule CsPO_3

L'utilisation de métaphosphate de césium pour synthétiser des apatites au plomb, bien qu'ayant permis d'obtenir un taux d'incorporation en césium dans ces composés plus important que pour des apatites calciques, n'a cependant pas permis de s'affranchir de la présence de phases secondaires non durables.

Les différentes analyses des matériaux synthétisés ont montré que, quelle que soit la configuration, le système obtenu est polyphasé. Or, le césium étant réparti entre plusieurs

phases, ceci génère des difficultés pour estimer les performances de ces matrices. Sachant que la durabilité chimique du matériau est gouvernée par la phase la moins pérenne, dans le cas où la phase ayant fixé une fraction importante de césium est soluble, le matériau ne peut pas être validé en tant que matrice confinante. Or, l'étude systématique de l'ensemble des phases secondaires pour s'assurer de la pérennité des matrices apatitiques n'est pas réaliste.

Nous avons donc choisi de focaliser la suite de ce travail sur l'étude particulière des composés analogues à $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$. En effet, cette phase a été fréquemment identifiée lors de la synthèse des composés apatitiques. Elle possède en outre un taux en césium élevé ainsi qu'une stabilité thermique apparente satisfaisante. A ceci s'ajoute le fait que la durabilité chimique, estimée lors du test de lixiviation conduit pour la formulation Ca-Brith10, laisse présager de sa bonne résistance (phase retrouvée en fin de test).

La prospection des potentialités de ce composé vis à vis de critères spécifiques au conditionnement du césium amène finalement à considérer ce matériau, non plus comme une phase secondaire mais comme une matrice potentielle. Il sera donc étudié comme tel et la partie III de ce mémoire relate les résultats obtenus quant à sa synthèse et ses propriétés.

Bibliographie - Partie II

[BER 99a] : C. BERTRAND, Document CEA, note technique NT SEP/LEMC 99/767, 1999

[BER 99b] : C. BERTRAND, Document CEA, note technique NT SEP/LEMC 99/804, 1999

[BOY 98] : L. BOYER, Synthèses et caractérisation d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire, Thèse, 1998, INP Toulouse (France)

[BRU 95] : S. BRUECKNER, G. LUSVARDI, L. MENABUE, M. SALADINI, *Inorganic Chimica Acta*, **236**, 1995, p. 209

[CAR 94] : J. CARPENA, V. SERE, Les Apatites Néoformées lors des Réactions Nucléaires dans les Zones 10 et 16 d'Oklo, Réunion des Sciences de la Terre, 1994, Nancy (France)

[DZY 82] : E.D. DZYUBA, M.T. SOKOLOV, L.P. VALYUKEVICH, *Inorganic materials*, **18**, 1982, pp. 89-92

[ELL 75] : J.C. ELLIOTT, P.E. MACKIE, Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique (Physico-Chimie et cristallographie des Apatites d'Intérêt Biologique) (Paris (France)), No 230 ; CNRS (Paris (France)), 1975, pp. 69-76

[FEL 72] : J. FELSCHE, *Jornal of Solid State Chemistry*, **5**, 1972, p.266

[FLE 75] : R.L. FLEISCHER, P.B. PRICE, R.M. WALKER, *Nuclear Tracks in solids*, Univ. California Press (Berkeley (USA)), 1975, p. 295

[KEL 85] : L.P. KELLER, G.J. Mc CARTHY, R.G. GARVEY, *Materials Research Bulletin*, **20**, 1985, pp. 459-462

[KLE 65] : R. KLEMENT, H. HASSELBECK, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **336**, 1965, pp. 113-128

[KRY 93] : A.I. KRYUKOVA, G. Yu ARTEM'A, V.T. DEMARIN, A.O. KHOMYAKOVA, Soviet Radiochemistry, **34 (3)**, 1993, pp. 409-413

[LAC 83] : J.L. LACOUT, Contribution à l'étude de l'extraction par vapoméallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse, 1983, INP Toulouse (France)

[LAZ 91] : B. LAZORYAK, V. MOROZOV, L. NOVOMLINSKY, S. KHASANOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **27**, 1991, p. 576

[MAT 80] : M. MATHEW, W.E. BROWN, M. AUSTIN, T. NEGAS, Journal of Solid State Chemistry, **35**, 1980, pp. 69-76

[MOR 74] : E.C. MORENO, M. KRESAK, R.T. ZAHRADNIK, Nature, **247**, 1974, pp. 64-65

[MOR 77] : E.C. MORENO, M. KRESAK, R.T. ZAHRADNIK, Caries Research, **11 (1)**, 1977, pp. 142-160

[MOR 89] : A. MORTIER, J. LEMAITRE, P.G. ROUXHET, Thermochemica Acta, **143**, 1989, pp. 265-282

[RAY 99] : S. RAYNAUD, Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite – phosphate tricalcique, Thèse, 1999, Université de Limoges (France)

[SEN 99a] : N. SENAMAUD, Incorporation du césium dans une matrice céramique du type apatitique, Thèse, 1999, Université de Limoges (France)

[SEN 99b] : N. SENAMAUD, D. BERNACHE-ASSOLLANT, J. CARPENA, C. PIN, Materials Research Society Symposia Proceedings, **556**, 1999, pp. 93-98.

[SHA 76] : R.D. SHANNON, Acta Cryst., **A32**, 1976, pp. 751-767

[TRO 03] : L. TROTIGNON, Communication personnelle

[TRO 72] : J.C. TROMBE, Contribution à l'Etude de la Décomposition et de la Réactivité de certaines Apatites Hydroxylées, Carbonatées ou Fluorées Alcalino-terreuses, Thèse, 1972, Université de Toulouse (France)

[TRO 00] : E. TRONCHE, Document CEA, Note technique NT/SSP/2000-07, 2000

[VAL 68] : V.M. VALYASHKO, L.N. KORGARDO, I.L. KHODAKPOVSKYI, Geokhimiya, **1**, 1968, pp. 26-36

[WAL 52] : R. WALLAEYS, Annales de Chimie (Paris), **12th series**, 1952, pp. 808-848

[WEB 82] : W.J. WEBER, Journal of the American Ceramic Society, **65 (11)**, 1982, pp. 544-548

[WHI 70] : E.J.W. WHITTAKER, R. MUNTUS, Geochimica et Cosmochimica Acta, **34**, 1970, pp.945-956

Partie III : Conditionnement du césium dans les rhabdophanes

Chapitre 8 : La structure

Les composés du type $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ sont des phases fréquemment rencontrées lors de la synthèse des apatites calciques en présence de césium (cf. Partie II). Leur étude plus détaillée a donc été menée autant pour s'assurer que leur présence dans le milieu réactionnel n'était pas réhibitoire que pour évaluer leur potentiel vis à vis d'un conditionnement dédié du césium. Après avoir défini leur structure dans le chapitre 8, leur synthèse sera abordée dans le chapitre 9. La démonstration de l'incorporation de 5 à 10% en masse de césium dans ces phases fera l'objet du chapitre 10. Ce dernier chapitre présentera également l'étude de l'influence des conditions de synthèse sur le rendement en rhabdophanes.

1 Formule et définition

L'analyse bibliographique met en évidence que $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ appartient à un groupe de phases cristallisées dont la formule générale peut s'écrire $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$. Le tableau 3.1 donne les différentes substitutions qui sont décrites pour les quatre sites identifiés (Me^{I} , Me^{II} , Me^{III} et X) [TAB 80] [JOU 83] [KEL 85] [WU 92a].

Me^{I}	Me^{II}	Me^{III}		X
K	Ca	La	Gd	P
Rb	Sr	Ce	Tb	As
Cs	Eu	Pr	Dy	V
		Nd	Ho	
		Sm	Bi	
		Eu		

Tableau 3.1 : Substitutions au sein des phases $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$, isotypes de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$

Me^{I} représente un alcalin de rayon ionique supérieur ou égal à celui du potassium, Me^{II} un alcalino-terreux ou de l'euprium divalent, Me^{III} un lanthanide ou du bismuth et X un cation au degré d'oxydation cinq. Ce dernier génère un tétraèdre XO_4 trivalent.

Ces composés cristallisent dans le système hexagonal avec un groupe spatial de symétrie P6_22 [VLA 82]. Dans le milieu naturel, ce groupe spatial est également celui de minéraux appelés "rhabdophanes". Ces derniers possèdent la formule chimique d'un phosphate de terre rare hydraté, $\text{LnPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (figure 3.1). Le terme "rhabdophane", qui signifie "en forme de baguettes", renvoie à la direction préférentielle de croissance cristalline suivant l'axe c de la maille hexagonale. Par abus de langage, nous appellerons rhabdophanes, les phases du type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$.



Figure 3.1 : Une rhabdophane naturelle

L'augmentation du rayon ionique de l'alcalin engendre une croissance du volume de la maille élémentaire qui se traduit par une augmentation du paramètre a et une diminution de c . En apparence, la structure semble donc pouvoir se contracter et se relaxer suivant le plan (001). La substitution du calcium par du strontium, plus volumineux, provoque une augmentation des deux paramètres, a et c [KEL 85].

2. Structure des rhabdophanes $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$

La structure cristalline des phases $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ dérive de celle des rhabdophanes naturelles. Les sites du cation Ln^{3+} y sont occupés avec une probabilité égale par un ion Me^{III} ou Me^{II} . Cette répartition statistique a pu être démontrée par des études de luminescence utilisant l'euporium comme sonde locale [PAR 82]. Ainsi, la maille élémentaire de $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ est décrite par un réseau tridimensionnel constitué de chaînes $(\text{Nd}, \text{Ca}) - \text{PO}_4 - (\text{Nd}, \text{Ca})$ alignées suivant l'axe c et reliées entre elles par quatre tétraèdres PO_4 parallèles au plan de base (001). L'ion Me^{II} ou Me^{III} est dans un environnement octaédrique d'oxygènes. Quatre proviennent de deux groupements XO_4 issus de la même chaîne que l'ion $\text{Me}^{\text{II/III}}$ et lui présentent chacun un côté du tétraèdre. Les quatre autres oxygènes appartiennent aux sommets de tétraèdres de chaînes adjacentes. La figure 3.2 illustre cet environnement pour le néodyme dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$.

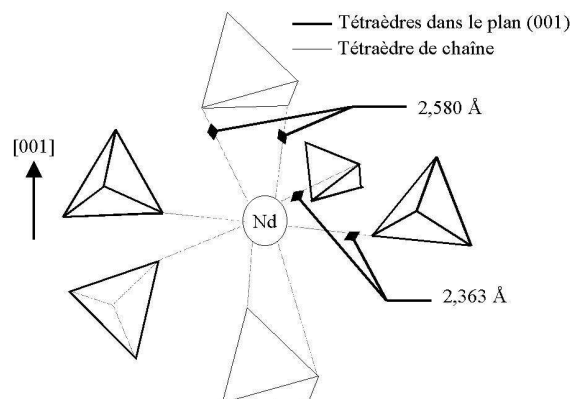


Figure 3.2 : Environnement octaédrique du néodyme dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (d'après [VLA 82])

Les chaînes $(\text{Me}^{\text{III}}, \text{Me}^{\text{II}}) - \text{XO}_4 - (\text{Me}^{\text{III}}, \text{Me}^{\text{II}})$ ménagent des tunnels suivant l'axe c dans lesquels s'insèrent les ions Me^{I} . Ces tunnels ont une section minimale de 5 \AA . La figure 3.3 donne une représentation de ces canaux pour un composé de formule $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$.

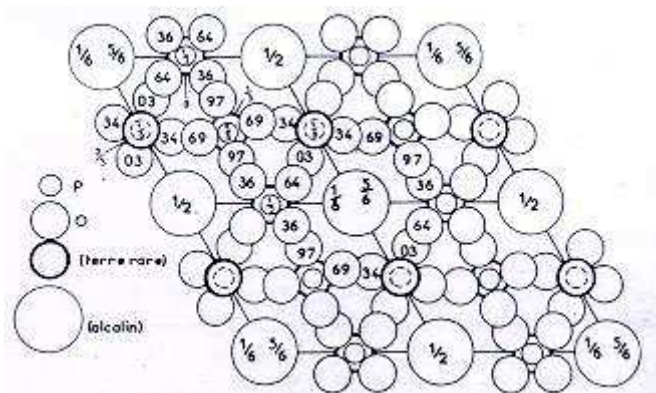


Figure 3.3 : Projection sur le plan (001) d'un tiers de la maille de $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ (d'après [TAB 80])

L'alcalin à l'intérieur de ces tunnels est en coordination 8. Cette configuration est en accord avec l'observation selon laquelle les alcalins dans les solides ont généralement une coordination supérieure à 6. Les oxygènes définissent autour de Me^{I} un antiprisme à base carrée. La figure 3.4 est une illustration de cet environnement pour le potassium dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$.

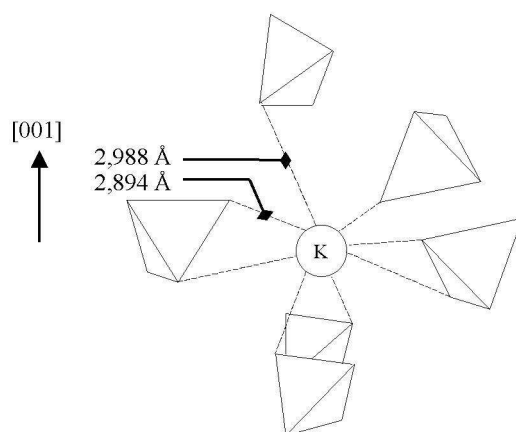


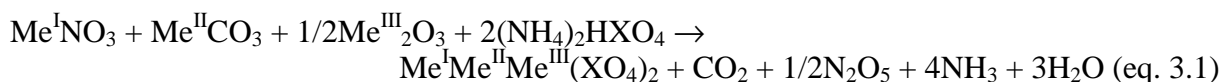
Figure 3.4 : Environnement octaédrique du potassium dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (d'après [VLA 82])

La totalité des sites accessibles à l'alcalin, situés aux côtes $z = 0, c/6, 3c/6, 5c/6$ et 1 ne sont pas occupés. En effet, les distances interatomiques $\text{Me}^{\text{I}}-\text{Me}^{\text{I}}$ seraient alors inférieures à deux fois le rayon ionique de Me^{I} . Toutefois, une stœchiométrie stricte de $1 \text{ Me}^{\text{I}(+)}$ pour $1 [\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2]^{(-)}$ supposerait un ordre entre les sites occupés et non occupés par Me^{I} , c'est à dire une distance $d(\text{Me}^{\text{I}}-\text{Me}^{\text{I}})$ fixe et égale à $2c/3$, provoquant un doublement des paramètres a et c qui n'est pas observé expérimentalement. Certains auteurs suggèrent pour expliquer ce phénomène l'existence de défauts du type Schottky en très faibles proportions à l'intérieur d'un même tunnel ou dans des tunnels adjacents [VLA 82].

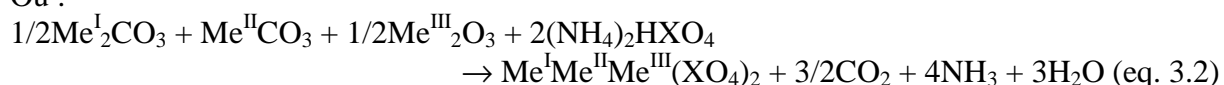
3 Synthèse et propriétés des rhabdophanes

Les réactions décrites dans la littérature pour synthétiser des rhabdophanes du type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ font intervenir la calcination de plusieurs réactifs suivant les équations bilans :

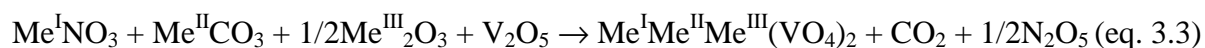
- $\text{X} = \text{P}$ ou As



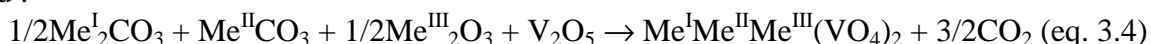
Ou :



- $\text{X} = \text{V}$



Ou :



Le protocole de synthèse employé repose sur une précalcination de quelques heures à 400°C suivie de deux traitements thermiques de deux jours à 900-1050°C chacun, entrecoupés d'un broyage en vue d'une meilleure homogénéisation. Un protocole moins courant a été proposé par WU et al. [WU 92a] pour les composés $\text{Me}^{\text{I}}\text{EuLn}(\text{PO}_4)_2$. La synthèse repose alors sur la réduction de EuPO_4 en présence d'une tension de vapeur de Me^{I} dans des ampoules chemisées avec du tantale ou du niobium sous un vide initial de 1 Pa d'argon entre 600 et 800°C pendant 7 jours. Ce procédé de mise en œuvre plus complexe que le précédent nécessite des temps de séjour d'environ une semaine à haute température. Il ne sera toutefois pas retenu par la suite.

EL JOUHARI et al. [JOU 83] relatent la présence en faibles proportions sur les diffractogrammes de rayons X d'un ensemble de raies indexées sans ambiguïté par isotypie avec la structure de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. Ils observent en particulier qu'un "gros alcalin est nécessaire pour obtenir des phases de type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ " et que si "la terre rare et l'alcalino-terreux sont de taille voisine de celle de l'alcalin, la structure $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ concurrence fortement la formation de la rhabdophane". Ainsi, les essais de synthèse de phases $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_2$ lorsque Me^{I} a un rayon ionique inférieur à celui du potassium se sont révélés infructueux. Les composés $\text{Na}_x\text{Sr}_{(3-2x)}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_2$ ont par exemple la structure de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [PAR 82].

Pour un alcalin donné, les rhabdophanes sont obtenues avec des terres rares d'autant plus petites que la taille de l'alcalino-terreux est élevée [JOU 83]. Ceci est interprété par le fait que la terre rare et l'alcalino-terreux occupant les mêmes sites cristallographiques, c'est leur rayon moyen qui intervient.

Conclusion

En conclusion, cette étude bibliographique montre que la structure rhabdophane est caractérisée par l'existence de tunnels dans lesquels sont localisés des alcalins de rayon ionique élevé ($r \geq K^+$). Cette propriété présente donc un intérêt tout particulier pour le conditionnement du césium car ce dernier, avec un rayon ionique de 1,82 Å (coordination 8), est le cation le plus volumineux de la classification périodique. De plus, une stabilité thermique supérieure à 1000°C a été généralement observée ce qui est également compatible avec le pouvoir thermogène de cet élément.

En revanche, aucune donnée relative à la durabilité chimique des rhabdophanes n'est référencée. Ceci impose d'étudier plus en détail la synthèse de ces matériaux puis leur comportement au frittage de façon à pouvoir les soumettre à un test normalisé de lixiviation.

Chapitre 9 : Les rhabdophanes au césium : synthèse et durabilité chimique

1. Synthèse des rhabdophanes par voie sèche

Différentes rhabdophanes au césium ($\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CsSrNd}(\text{VO}_4)_2$, $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CsCaAl}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CsCaNd}(\text{VO}_4)_2$, $\text{CsSrLa}(\text{VO}_4)_2$) ont été considérées afin de préciser les conditions de synthèse de ces phases, caractériser les sous-produits de la réaction et éventuellement identifier un mécanisme de formation. Pour des raisons évidentes de sécurité les composés arséniés n'ont pas été envisagés.

Les oxydes de néodyme et de lanthane commerciaux ont été systématiquement calcinés à 1000°C pendant 3 heures avant pesée pour décomposer les hydroxydes $\text{Ln}(\text{OH})_3$. De la même façon, le carbonate de césium a été déshydraté à 300°C pendant une heure avant utilisation. Les différents réactifs ont été pesés dans les proportions stœchiométriques définies par les équations générales données dans le chapitre 8. Ils ont été mélangés et broyés manuellement dans un mortier en porcelaine avec de l'acétone de façon à assurer une meilleure homogénéité. L'excédent d'acétone a été ensuite évaporé par séchage à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Au cours de cette opération, le di-ammonium hydrogénophosphate, réactif phosphoré des formulations à base de phosphates, se décompose en ammonium bis-hydrogénophosphate suivant l'équation bilan :



Cette évolution a été confirmée par caractérisation par diffraction des rayons X sur des mélanges séchés (figure 3.5).

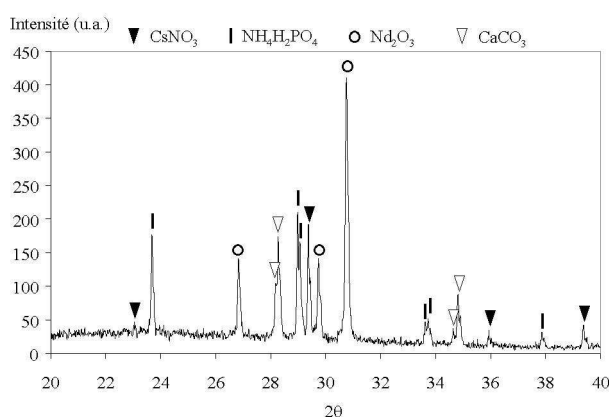


Figure 3.5 : Diagramme de diffraction des rayons X du mélange réactionnel CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ séché à l'étuve à 100°C

Certaines formulations testées n'ont pas abouti à la formation d'une rhabdophane ou n'ont pas été explorées en détail :

- CsCaAl(PO₄)₂ : rhabdophane non formée
- CsCaNd(VO₄)₂ : rhabdophane non formée
- CsSrLa(VO₄)₂ : rhabdophane formée par calcination à 800°C pendant 18 heures d'un gel (cf. chapitre 10) contenant les différents cations en quantités stœchiométriques (a = 7,500Å ; c = 6,795Å) mais en quantités minoritaires par rapport à Sr₃(VO₄)₂

Elles ne seront donc pas présentées dans la suite de ce travail.

1.1 Analyse thermogravimétrique

Le tableau 3.2 rassemble les données issues de l'analyse thermogravimétrique des réactions en fonction de la formulation et de la nature du réactif au césium (nitrate ou carbonate).

Formulation	Réactif	$\Delta M_{th.}$ (%) *	$\Delta M_{exp.}$ (%)	T_{min} (°C)	T_{max} (°C)
CsCaNd(PO ₄) ₂	CsNO ₃	26,84	26,71	745	1222
	Cs ₂ CO ₃	27,05	26,77	895	1066
CsSrNd(PO ₄) ₂	CsNO ₃	25,11	24,30	799	1243
	Cs ₂ CO ₃	21,73	19,69	909	1024
CsCaLa(PO ₄) ₂	CsNO ₃	27,04	27,21	780	1237
	Cs ₂ CO ₃	23,48	20,74	850	1249
CsSrNd(VO ₄) ₂	CsNO ₃	14,15	14,94	747	1251
	Cs ₂ CO ₃	9,99	11,52	880	937
KCaNd(PO ₄) ₂	CsNO ₃	31,04	30,90	770	> 1500

$\Delta M_{th.}$ (%) : perte de masse théorique ; $\Delta M_{exp.}$ (%) : perte de masse expérimentale ; T_{min} (°C) : température de fin de décomposition des réactifs ; T_{max} (°C) : température de première perte de masse après réaction

* : Ces pertes de masse sont déduites des équations bilans décrites dans le chapitre 8 (eq. 3.1 à 3.4). Elles tiennent compte de la décomposition de (NH₄)₂HPO₄ en NH₄H₂PO₄.

Tableau 3.2 : Analyse thermogravimétrique des réactions de synthèse des rhabdophanes

Lorsque le réactif utilisé est le nitrate de césium, on conclut à un bon accord entre perte de masse expérimentale et théorique (écart inférieur à 1%). Pour le carbonate de césium, en revanche, la différence, bien qu'également minimale, est plus marquée. Ceci peut s'expliquer par la nature hygroscopique de ce réactif qui induit une imprécision plus grande lors de la pesée. En toute logique, on aurait pu s'attendre à observer une perte de masse totale supérieure à celle déduite des équations générales. Dans les faits, cette règle n'est pas toujours respectée. Il est possible que l'eau de sorption engendre dans certains cas des sous-produits hydroxylés. Cette hypothèse n'a cependant pas été confirmée.

Exception faite de la composition CsCaLa(PO₄)₂ qui présente un comportement analogue quel que soit le réactif, le domaine de stabilité thermique apparent semble plus restreint lorsque le carbonate de césium est employé comme réactif. Ceci pourrait donc s'interpréter en première approche par une nature (ou une proportion) des produits formés différenciée en fonction du réactif. Les mélanges initiaux correspondants ont donc été calcinés et caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

Plusieurs phénomènes endothermiques ont été identifiés sur les thermogrammes après décomposition des réactifs. Les températures de ces évènements thermiques varient en fonction de la formulation et du précurseur. Cependant, au delà de 900°C, on note la présence systématique d'un pic plus ou moins intense qui se traduit par une perte de masse sur la courbe thermogravimétrique et dont la position semble relativement indépendante du précurseur utilisé. La figure 3.6 illustre cet état pour le mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) séché à l'étuve à 100°C. Le tableau 3.3 rassemble les températures correspondantes pour l'ensemble des compositions étudiées. Pour plus de précision, il a parfois été nécessaire d'effectuer une nouvelle analyse thermique après une calcination de l'échantillon à une température supérieure à la fin de décomposition des réactifs. Ceci est particulièrement vrai pour les compositions phosphorées pour lesquelles la présence d'un pic endothermique intense à 219°C (fusion de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) atténué par des effets d'échelle l'intensité des autres évènements thermiques (figure 3.6). Ainsi, par ce biais, certains phénomènes qui n'étaient pas apparents, ou mal définis, ont pu être identifiés. La figure 3.7 montre le cas d'un mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) séché, calciné préalablement à 900°C pendant 3 heures et analysé une nouvelle fois par ATD/ATG. On y voit effectivement un second pic endothermique pour une température inférieure à 1340°C (température mise en évidence lors de la première ATD/ATG) et situé à 1034°C. Ce pic n'est pas retrouvé dans le cas où le carbonate de césium est substitué au nitrate. Cette observation accrédite l'hypothèse selon laquelle les phases formées diffèrent en fonction du précurseur. Une interprétation plus détaillée relative à la composition $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ sera donnée lors de l'étude du mécanisme de synthèse de ce composé dans le paragraphe 2.3.

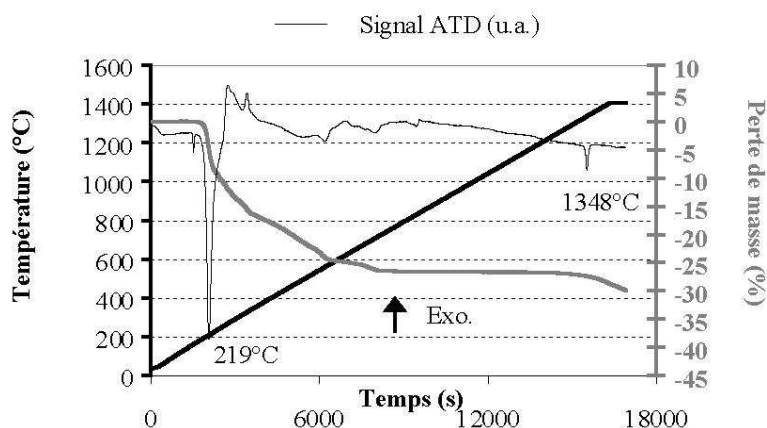


Figure 3.6 : ATD/ATG du mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) séché à l'étuve à 100°C

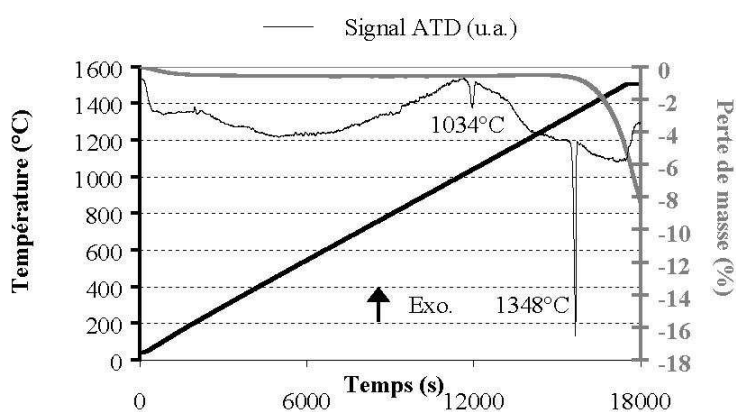


Figure 3.7 : ATD/ATG du mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) calciné préalablement à 900°C pendant 3 heures

Formulation	Précurseur	Evènement thermique principal	Autres évènements
CsCaNd(PO₄)₂	CsNO ₃	1348	1036
	Cs ₂ CO ₃	1340	
CsSrNd(PO₄)₂	CsNO ₃	1360	1123
	Cs ₂ CO ₃	1356	
CsCaLa(PO₄)₂	CsNO ₃	1223	1050
	Cs ₂ CO ₃	1215	
CsSrNd(VO₄)₂	CsNO ₃	930	
	Cs ₂ CO ₃	940	
KCaNd(PO₄)₂	CsNO ₃	1448	1129

Tableau 3.3 : Températures des évènements thermiques après décomposition des réactifs en fonction de la composition et du précurseur

A ce stade, on peut retenir qu'un bon accord entre perte de masse théorique et expérimentale a été trouvé. Ceci implique qu'il n'y a pas eu de volatilisation d'éléments en température. La stoechiométrie initiale a donc été conservée. Enfin, la nature du précurseur au césium utilisé influe sur la nature (ou la proportion) des phases formées en température.

1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

L'évolution en température des phases cristallisées pour les mélanges (CsNO₃, CaCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄) et (CsNO₃, SrCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄) va maintenant être détaillée. Les poudres ont été calcinées à différentes températures avec des rampes de chauffe et de refroidissement de 300°C/h. Les principaux résultats relatifs aux autres compositions seront brièvement abordés par la suite.

Mélange (CsNO₃, CaCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄)

Les figures 3.8 et 3.9 illustrent l'évolution thermique des diagrammes de diffraction X. La figure 3.10 représente le diagramme général de la rhabdophane CsCaNd(PO₄)₂ obtenue après calcination à 1000°C pendant 18 heures.

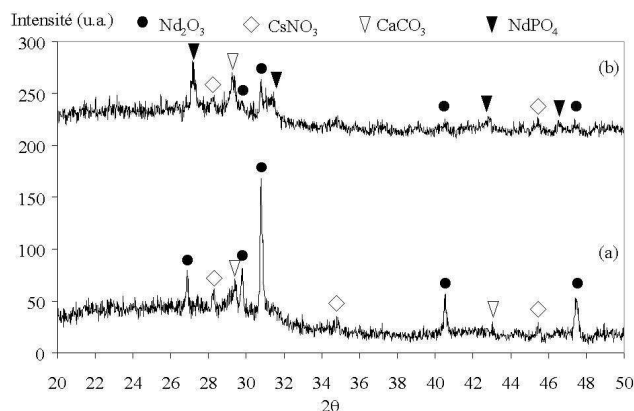
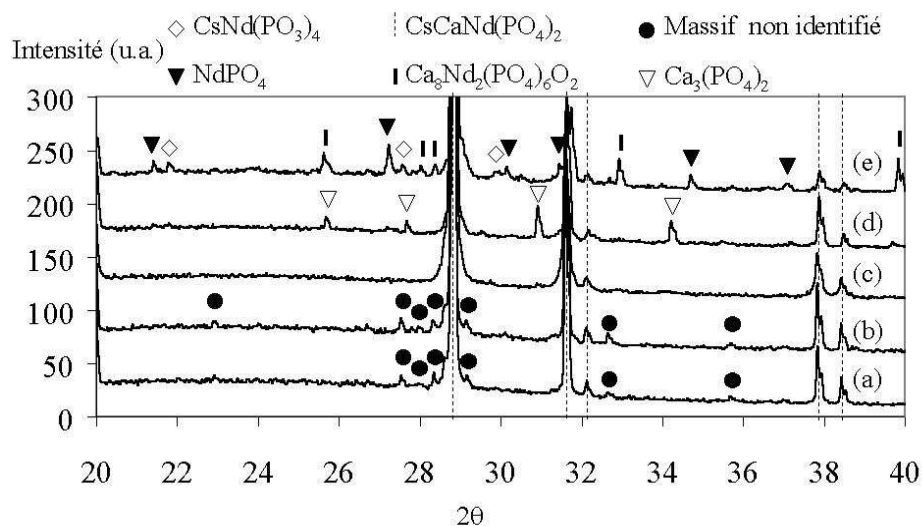


Figure 3.8 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) : après calcination à 400°C pendant 2 heures (a) ou 24 heures (b)



Remarque : le dédoublement des raies de diffraction aux valeurs d'angles élevées correspond à la contribution de la raie $K\alpha_2$ de l'anticathode de cuivre utilisée pour l'acquisition du diagramme.

Figure 3.9 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) : après calcination à 900°C pendant 2 heures (a) ou 6 heures (b), à 1000°C pendant 18 heures (c), à 1200°C pendant 48 heures (d), à 1500°C pendant 20 minutes (e)

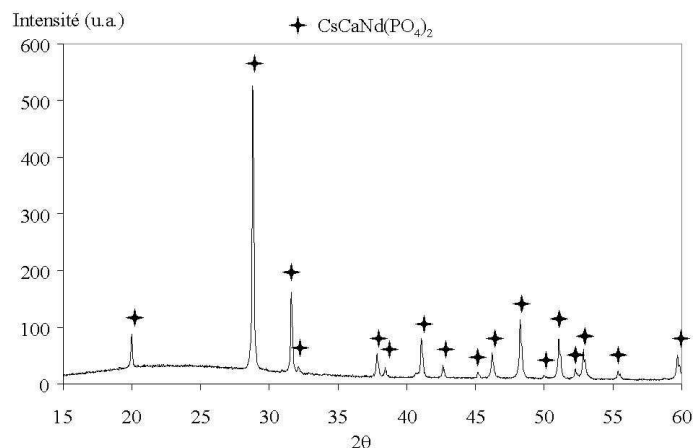


Figure 3.10 : Diagramme de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par calcination à 1000°C pendant 18 heures d'un mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

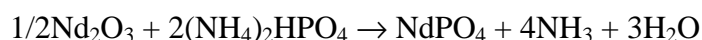
Le tableau 3.4 rassemble ces résultats.

Conditions de calcination	Phases cristallisées identifiées
400°C -2h	CsNO_3 , Nd_2O_3 , CaCO_3
400°C -24h	CsNO_3 , Nd_2O_3 , CaCO_3 , NdPO_4 : ensemble mal cristallisé
900°C -3h	$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (M), massif de raies non indexées (m)
900°C -9h	$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (M), massif de raies non indexées (m)
1000°C -18h	$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$
1100°C -6h	$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (M), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (m)
1200°C -48h	$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (M), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (m) : la quantité de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ augmente par rapport à la calcination précédente
1500°C -20min	$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (M), NdPO_4 (m), $\text{Ca}_8\text{Nd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (m), $\text{CsNd}(\text{PO}_3)_4$ (m)

Remarque : Les raies de diffractions correspondant à $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS 09-0169) peuvent également appartenir à un composé isotype comme $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_7$ (JCPDS 45-0346) ou $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$. Afin de ne pas surcharger l'écriture du tableau, seule la première formule a été arbitrairement retenue. Ceci ne présage en rien de la nature réelle de la phase.

Tableau 3.4 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (M : majoritaire ; m : minoritaire)

A 400°C , on note que le milieu est constitué par une importante fraction amorphe dans laquelle on distingue l'ensemble des réactifs de départ à l'exception de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Cette observation est cohérente avec la décomposition de cette phase à partir de 190°C annoncée par le fournisseur. Lorsqu'on augmente le temps de calcination (24 heures), on met en évidence l'apparition de monazite mal cristallisée. Cette formation peut se traduire par l'équation bilan :



A partir de 900°C , la fraction cristallisée est constituée majoritairement par la rhabdophane associée à un massif de raies non attribuées à une phase du fichier JCPDS. Ce massif perdure si on augmente le temps de calcination à cette température pour disparaître ensuite à partir de

1000°C. A 1100°C, on observe l'émergence d'une raie de diffraction située à 30,902° ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$). Elle correspond à un composé isotype de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Cependant, cette identification reste partielle car d'autres phases analogues au phosphate tricalcique présentent leur raie de plus forte intensité pour le même domaine angulaire ($\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$). La faible intensité de la raie à cette température ne permet pas d'effectuer une discrimination entre ces phases. En revanche, à 1200°C, on observe la présence de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. A 1500°C, on met en évidence les produits de décomposition de la rhabdophane : NdPO_4 , $\text{Ca}_8\text{Nd}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{CsNd}(\text{PO}_3)_4$.

Mélange (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

Les figures 3.11 et 3.12 illustrent l'évolution thermique des diagrammes de diffraction X. La figure 3.13 représente le diagramme général de la rhabdophane obtenue après calcination à 1050°C pendant 18 heures.

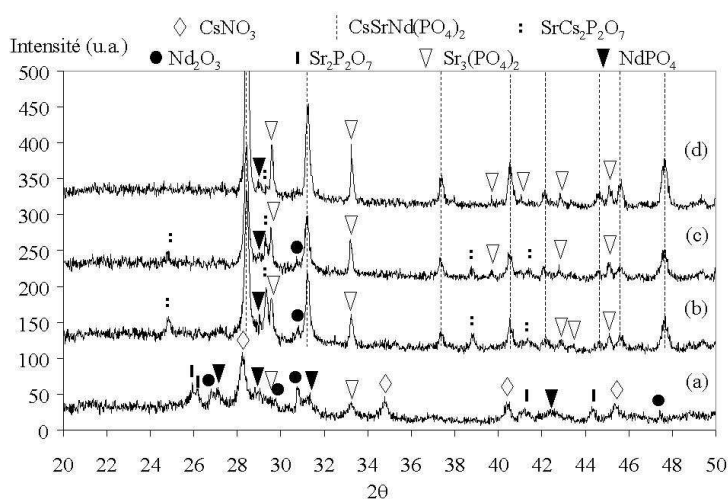


Figure 3.11 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) : après calcination à 400°C pendant 24 heures (a), à 600°C pendant 24 heures (b), à 680°C pendant 24 heures (c), à 780°C pendant 6 heures (d)

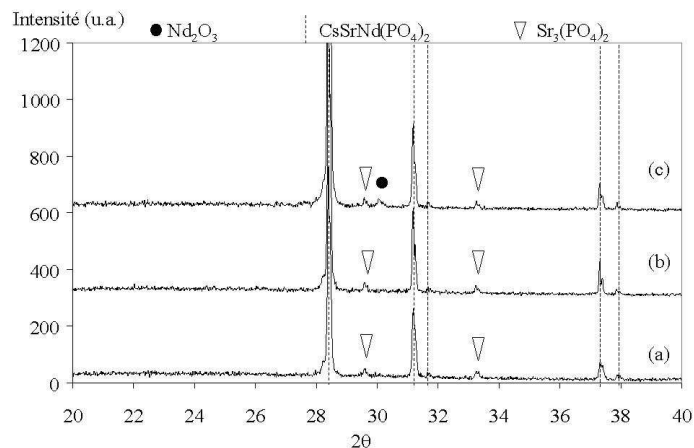


Figure 3.12 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO₃, SrCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄) : après calcination à 980°C pendant 6 heures (a), à 1050°C pendant 18 heures (b), à 1100°C pendant 6 heures (c)

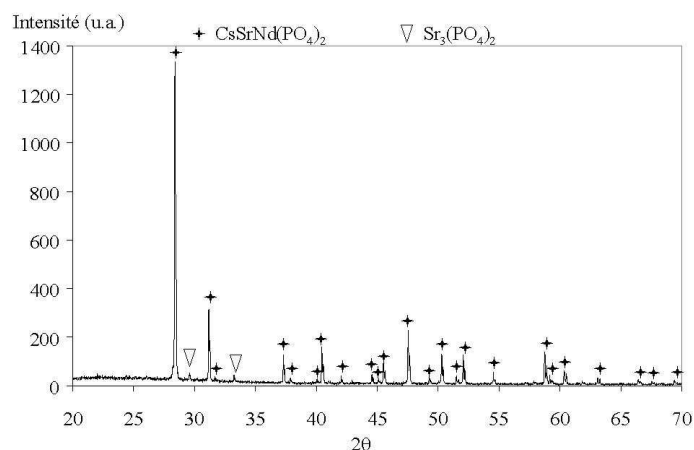


Figure 3.13 : Diagramme de CsSrNd(PO₄)₂ obtenu par calcination à 1050°C pendant 18 heures d'un mélange (CsNO₃, SrCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄)

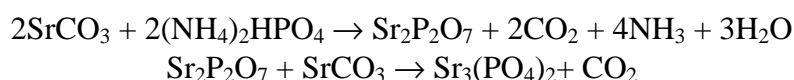
Le tableau 3.5 rassemble ces résultats :

Conditions de calcination	Phases cristallisées identifiées
400°C-24h	CsNO ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sr ₂ P ₂ O ₇ , NdPO ₄ , Sr ₃ (PO ₄) ₂
600°C-24h	CsSrNd(PO ₄) ₂ (M), SrCs ₂ P ₂ O ₇ (M), Sr ₃ (PO ₄) ₂ (M), Nd ₂ O ₃ (m), NdPO ₄ (m)
680°C-24h	CsSrNd(PO ₄) ₂ (M), Sr ₃ (PO ₄) ₂ (M), NdPO ₄ (m), SrCs ₂ P ₂ O ₇ (m)
780°C-6h	CsSrNd(PO ₄) ₂ (M), Sr ₃ (PO ₄) ₂ (M), NdPO ₄ (m), SrCs ₂ P ₂ O ₇ (m)
980°C-6h	CsSrNd(PO ₄) ₂ (M), Sr ₃ (PO ₄) ₂ (m)
1050°C-18h	CsSrNd(PO ₄) ₂ (M), Sr ₃ (PO ₄) ₂ (m)
1100°C-6h	CsSrNd(PO ₄) ₂ (M), Sr ₃ (PO ₄) ₂ (m), Nd ₂ O ₃ (m)

M : majoritaire ; m : minoritaire

Tableau 3.5 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO₃, SrCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄)

A 400°C, on observe la formation de monazite (NdPO₄), de di-phosphate de strontium (Sr₂P₂O₇) et de phosphate tristrontique (Sr₃(PO₄)₂). Outre la monazite pour laquelle on peut postuler une réaction entre l'oxyde de néodyme et (NH₄)₂HPO₄ équivalente à celle décrite pour le mélange calcique, la présence des autres produits de réaction peut s'interpréter par les équations bilans :



Dès 600°C, on note l'apparition simultanée de la rhabdophane (CsSrNd(PO₄)₂) et d'un di-phosphate mixte de strontium-césium (SrCs₂P₂O₇) couplée à la disparition du nitrate de

césium. Sachant qu'aucune perte de masse supérieure aux valeurs attendues n'a été mise en évidence sur les courbes thermogravimétriques lors de l'étude de la réactivité de ce mélange, on peut conclure que l'intégralité du césium libéré par la décomposition du nitrate se retrouve sous les deux formes mentionnées. Au fur et à mesure de l'augmentation de la température de calcination, on observe une meilleure cristallinité de la rhabdophane et une consommation progressive des autres phases. Cependant, on ne met jamais en évidence la disparition complète du phosphate tristrontique. Ce résultat confirme les données de la littérature qui font effectivement mention de ce type de phase en concurrence avec la présence de rhabdophane [JOU 83].

Ainsi, l'étude en température des deux mélanges précédents a montré que différents composés intermédiaires étaient formés. Dans le cas du strontium, on observe la présence de di-phosphates qui ne sont pas détectés pour le calcium. De même, alors que la calcite (CaCO_3) n'a pas réagi à 400°C , la strontianite (SrCO_3), semble entièrement consommée à cette température. Ceci suggère donc des mécanismes de formation des rhabdophanes fondamentalement différents dans l'un ou l'autre cas. Toutefois, la monazite (NdPO_4), qui est retrouvée systématiquement à "basse" température quel que soit le mélange considéré, semble être un intermédiaire commun : elle disparaît à mesure que la rhabdophane se forme.

Autres mélanges

Le tableau 3.6 présente brièvement les résultats relatifs aux autres compositions et le tableau 3.7 donne pour sa part les paramètres de maille qui ont été calculés pour une maille hexagonale pour les différentes rhabdophanes considérées.

Formulation	Précurseur	Calcination	Phases cristallisées identifiées
$\text{CsCaNd(PO}_4)_2$	Cs_2CO_3	$950^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsCaNd(PO}_4)_2$ (M), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (t)
$\text{CsSrNd(PO}_4)_2$	Cs_2CO_3	$950^\circ\text{C}-18\text{h}$ $1000^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsSrNd(PO}_4)_2$ (M), $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (t), $\text{SrCs}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (t)
		$1050^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsSrNd(PO}_4)_2$ (M), $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (m), $\text{Sr}_3\text{Nd(PO}_4)_3$ (m)
		$1150^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsSrNd(PO}_4)_2$ (M), $\text{Sr}_3\text{Nd(PO}_4)_3$ (M), $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (m)
$\text{CsCaLa(PO}_4)_2$	CsNO_3	$800^\circ\text{C}-18\text{h}$ $900^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsCaLa(PO}_4)_2$ (M), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2^*$ (t), massif de raies non indexées** (t)
		$1000^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsCaLa(PO}_4)_2$ (M), LaPO_4 (m) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2^*$ (t), $\text{La}_2\text{O}_3^{***}$ (t)
	Cs_2CO_3	$800^\circ\text{C}-18\text{h}$ $900^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsCaLa(PO}_4)_2$ (M), LaPO_4 (t), massif de raies non indexées** (t)
$\text{CsSrNd(VO}_4)_2$	CsNO_3	$900^\circ\text{C}-18\text{h}$ $950^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsSrNd(VO}_4)_2$ (M), $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (m), NdVO_4 (m), massif de raies non indexé (t)
		$1050^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (M), NdVO_4 (M), $\text{CsSrNd(VO}_4)_2$ (m), quelques raies non- indexées (différent du massif précédent)
	Cs_2CO_3	$900^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{CsSrNd(VO}_4)_2$ (M), $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (m), NdVO_4 (m), massif de raies non indexé (t)
$\text{KCaNd(PO}_4)_2$	CsNO_3	$900^\circ\text{C}-18\text{h}$ $1050^\circ\text{C}-18\text{h}$ $1200^\circ\text{C}-18\text{h}$	$\text{KCaNd(PO}_4)_2$ (M), NdPO_4 (t), présence d'une raie à $32,347^\circ$ non indexée (t)

* : Il existe un léger décalage par rapport à la fiche JCPDS de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ceci peut suggérer une substitution partielle dans la structure du phosphate tricalcique comme dans $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$. Cependant, l'identification ne se basant que sur une seule raie de faible intensité, il est impossible de conclure à partir de cette seule analyse ; ** : Il s'agit du même massif que celui qui a été identifié pour l'étude du mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) ; *** : On peut émettre quelques réserves quant à cette identification car elle n'est fondée que sur une raie de très faible intensité. Elle peut correspondre également au composé $\text{CaCs}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Tableau 3.6 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes compositions étudiées (M : majoritaire ; m : minoritaire, t : traces)

Formulation	Référence	a en Å ($\pm 0,003$)	c en Å ($\pm 0,003$)
$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$	(JCPDS 33-347)	7,145 (7,138)	6,354 (6,357)
$\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$	(JCPDS 35-427)	7,244 (7,235)	6,435 (6,431)
$\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$	[TAB 80]	7,219 [7,218]	6,415 [6,404]
$\text{CsSrNd}(\text{VO}_4)_2$	*	7,424	6,769
$\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$	(JCPDS 34-112)	7,020 (7,026)	6,409 (6,398)

* : Il n'existe pas pour cette formulation de données bibliographiques. Le diagramme a donc été indexé par analogie avec les autres rhabdophanes.

Tableau 3.7 : Paramètres de maille des rhabdophanes

Dans tous les cas, la rhabdophane a été formée. Cependant, on met également en évidence la présence de quelques phases secondaires cristallisées. Conformément aux observations précédentes sur l'étude des mélanges (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) et (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) on observe des phases du type $\text{Me}^{\text{II}}\text{XO}_4$, de structure monazite et des phases de formule $\text{Me}^{\text{II}}_3(\text{XO}_4)_2$ de structure phosphate tricalcique (ou strontique). Les phases du type $\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Me}^{\text{III}}(\text{XO}_4)_3$ peuvent provenir, quant à elles, de la réaction entre les composés précédents suivant l'équation bilan :



On peut postuler que les phases de formule $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{I}}_2\text{X}_2\text{O}_7$ sont pour leur part des reliquats d'intermédiaires réactionnels, signe que la réaction n'est pas totale pour les conditions de calcination choisies. Enfin, on note également la présence de massifs de raies de diffraction de faible intensité qui ne sont pas attribuables à un composé référencé dans le fichier JCPDS. La comparaison entre $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$, pour lesquels le même massif a été identifié, suggère la présence d'une phase contenant du césium, du calcium et du phosphore (mais pas de terre rare) s'écrivant $\text{Cs}_x\text{Ca}_y\text{P}_z\text{O}_w$.

La nature du précurseur au césium (nitrate ou carbonate) semble avoir une influence plus marquée sur la proportion des phases secondaires identifiées in fine que sur leur nature : proportion qualitativement plus importante pour le carbonate que pour le nitrate. On peut interpréter ce résultat par un écart à la stœchiométrie induit par l'erreur de pesée due au caractère hygroscopique du carbonate de césium. Cette observation corrobore les données recueillies lors de l'analyse thermogravimétrique pour laquelle on avait montré une stabilité différenciée selon le précurseur pouvant s'expliquer par des proportions différentes en phases néoformées.

Enfin, l'évolution des paramètres de maille en fonction des substitutions étudiées est conforme à ce qui est décrit dans la littérature :

- Pour un alcalin, une terre rare et un groupement anionique identiques, la substitution du calcium par du strontium de rayon ionique plus élevé engendre une augmentation simultanée des paramètres a et c. Cette augmentation est également observée lorsqu'on substitue du néodyme par du lanthane, plus gros, ou lorsqu'on remplace le phosphore par du vanadium, plus volumineux.
- Pour une même composition, la substitution du potassium par du césium provoque une augmentation de a et une diminution de c.

1.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les poudres phosphatées ont été analysées par spectroscopie d'absorption infrarouge dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Cette gamme de nombres d'onde permet en effet d'explorer les différents environnements du phosphore (phosphate, di-phosphate,...). La figure 3.14 illustre le spectre obtenu pour la rhabdophane $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ calcinée à 1000°C pendant 18 heures (mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)).

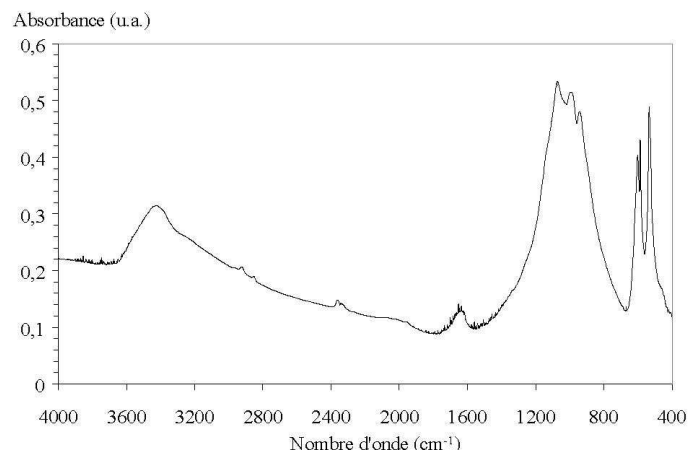


Figure 3.14 : Spectre infrarouge de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$

L'attribution des différentes bandes de vibration est résumée dans le tableau 3.8.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3445	H_2O
2939, 2866	Pollution organique
2352, 2369	CO_2
1646	H_2O
1070, 991	PO_4^{3-} (ν_3)
942	PO_4^{3-} (ν_1)
603, 586, 532	PO_4^{3-} (ν_4)
478 (épaulement)	PO_4^{3-} (ν_2)

Tableau 3.8 : Attribution des bandes de vibration infrarouge de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$

Le dioxyde de carbone et une partie de l'eau proviennent de l'atmosphère d'analyse. L'attribution des bandes de vibration phosphates a été faite par analogie avec $\text{LaPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [LUC 03]. Elles subissent peu de variation en fonction de la composition.

Les spectres des différents échantillons observés présentent la même allure que celui présenté sur la figure 3.14. Le phosphore se trouve donc bien sous la forme de phosphates, PO_4^{3-} . Cependant, la largeur du massif des bandes de vibration ν_3 et ν_1 suggère la présence d'autres bandes phosphates situées à 1043, 1120 et 905 cm^{-1} . De la même façon, un épaulement à 567 cm^{-1} suppose également l'existence d'une vibration additionnelle. Ceci peut s'interpréter par la superposition des bandes d'une phase secondaire à celles de la rhabdophane. Pour les rhabdophanes obtenues à partir de nitrate de césium, nous avons également observé la présence non systématique d'une bande étroite additionnelle de faible intensité à 1384 cm^{-1} qui renvoie à des groupements nitrates résiduels. Ce constat traduit la formation de phases nitreuses spécifiques à l'utilisation de CsNO_3 comme précurseur. Il confirme la nature partiellement différenciée des produits en fonction du réactif.

Dans le cas de $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$, l'absence de groupements di-phosphates, qui sont généralement caractérisés par deux bandes, une dans la région 900-930 cm^{-1} et la seconde, moins intense, autour de 750 cm^{-1} , ne permet pas de confirmer la présence de $\text{SrCs}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui avait été détecté sur les diagrammes de diffraction de rayons X (cf. tableau 3.6). Ceci peut s'expliquer par une faible proportion dans le milieu et par une largeur importante des bandes dans la région 900-930 cm^{-1} dues aux groupements PO_4^{3-} .

1.4 Observation au microscope électronique à balayage des agglomérats de poudres

Les poudres de synthèse correspondant aux différentes compositions ont été observées au microscope électronique à balayage. Les micrographies suivantes présentent ces résultats pour $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$.

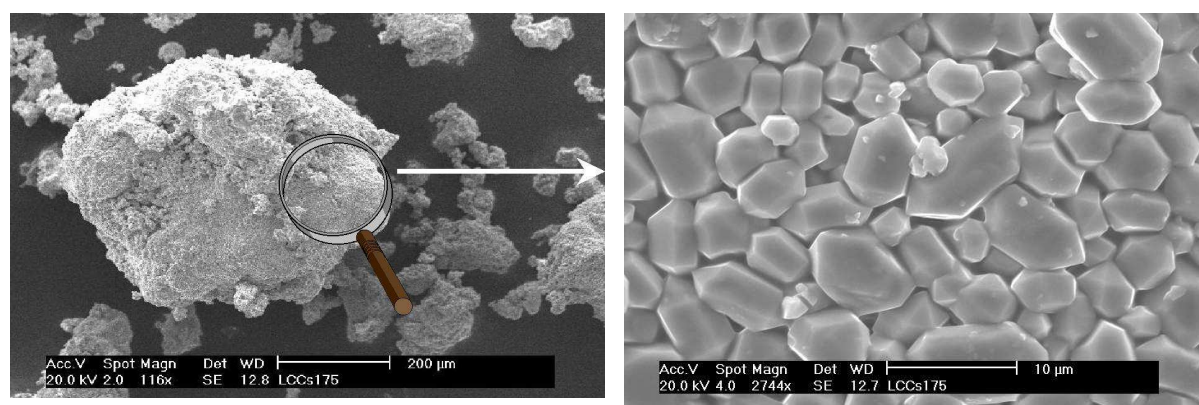


Figure 3.15 : Micrographies (électrons secondaires) de $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par calcination à 1150°C pendant 6 heures à partir de (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

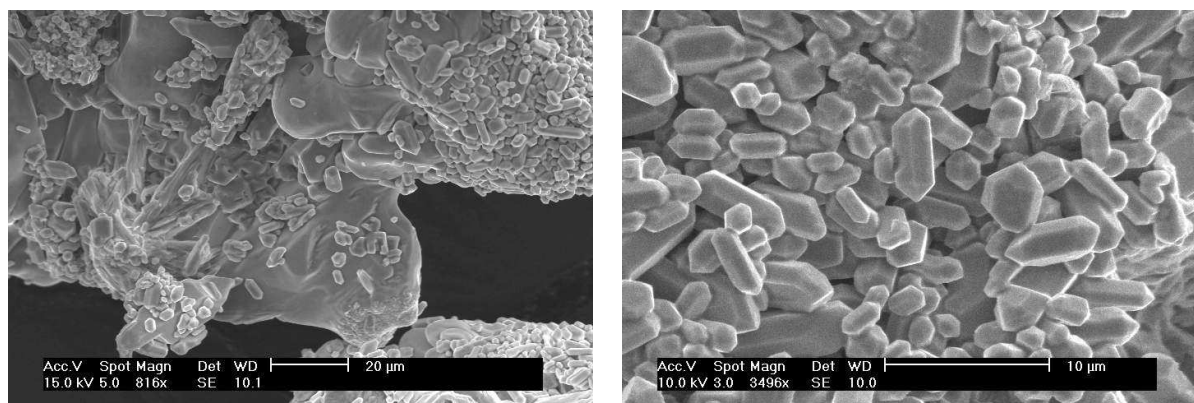


Figure 3.16 : Micrographies (électrons secondaires) de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par calcination à 1000°C -18h à partir de $(\text{CsNO}_3, \text{CaCO}_3, 1/2\text{Nd}_2\text{O}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$

A première vue, les poudres se présentent sous la forme de gros "grains" de diamètre compris entre 100 et 600 μm . Cependant, lorsqu'on augmente le grossissement on met en évidence une structuration de ces "grains" qui sont de fait des agglomérats macroscopiques de petits cristaux enchevêtrés. Les deux micrographies de la figure 3.15 illustrent parfaitement ce changement d'échelle. Ainsi, la surface externe des agglomérats est constituée de cristaux en forme de prismes bicapés à base hexagonale dont la longueur suivant la hauteur du prisme est comprise entre 1 et 10 μm (figures 3.15 (droite) et 3.16 (droite)). L'analyse qualitative de ces cristaux par EDX montre qu'ils contiennent du carbone, provenant de la métallisation, l'ensemble des cations de type Me^{I} , Me^{II} , Me^{III} , X^{V} et de l'oxygène (figures 3.17 et 3.18). En conséquence, ils ont été attribués à la structure rhabdophane.

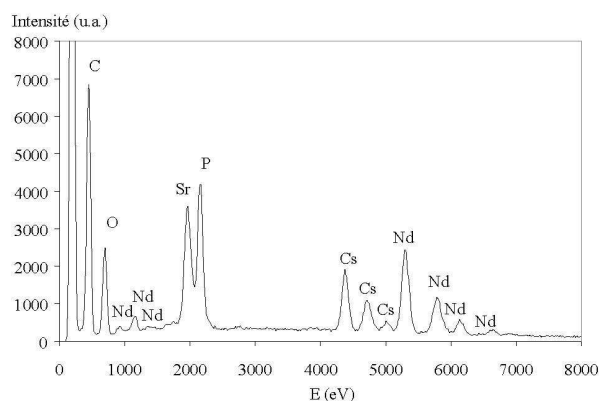


Figure 3.17 : Spectre EDX des cristaux de rhabdophane $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$

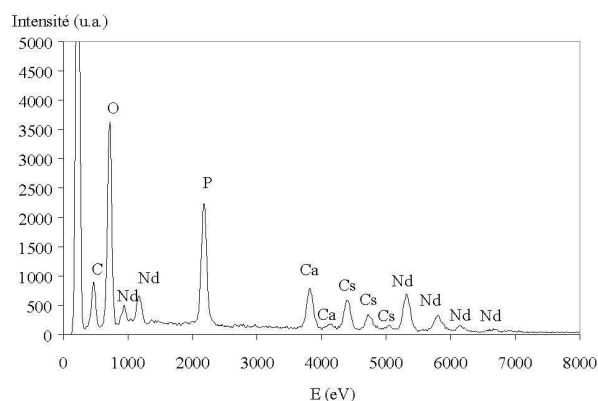


Figure 3.18 : Spectre EDX des cristaux de rhabdophane $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$

La symétrie hexagonale de la maille élémentaire est retrouvée dans la forme même du cristal. On met de plus en évidence une direction de cristallisation préférentielle suivant la hauteur du prisme, parallèle à l'axe c. Ceci explique l'orientation des échantillons parfois constatée lors de la préparation des supports pour l'analyse par diffraction des rayons X des poudres avec une anisotropie caractérisée par l'exacerbation des raies de diffraction correspondant aux plans (00l).

Sous la surface des agglomérats, on observe la présence de nouvelles morphologies, xénomorphes, soit au sens littéral du terme, sans forme. Ces morphologies sont illustrées sur la micrographie de gauche de la figure 3.16 relative au composé $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$. Dans ce cas précis, l'analyse par EDX révèle la présence de calcium, de phosphore, d'oxygène et de très faibles quantités de néodyme et de césium. L'existence de ces zones sous jacentes nous a conduit à inclure les agglomérats dans une résine de type epoxy de façon à révéler par polissage l'intérieur de ces structures. Cette expérience sera décrite dans le paragraphe 2.1.

Conclusion

Il apparaît que les rhabdophanes peuvent être facilement formées par réaction solide – solide à partir de nitrates, carbonates et oxydes des différents cations constitutifs pour des températures de calcination comprises entre 800 et 1200°C. Le domaine de stabilité thermique de ces matériaux, qui est généralement supérieur à 1000°C pour des compositions phosphatées, constitue un paramètre d'intérêt compte tenu du pouvoir thermogène du césium. De même, le bon accord entre les pertes de masse observées et attendues dénote la caractère limité des phénomènes de volatilisation qui sont couramment rencontrés dans le cas des éléments alcalins.

Le matériau apparaît comme constitué d'agglomérats macroscopiques qui résultent de l'enchevêtrement de cristaux de composition homogène caractéristiques de la rhabdophane. Cependant, la caractérisation précise des phases secondaires se révèle particulièrement difficile sur la base de la diffraction des rayons X ou de la spectroscopie d'absorption infrarouge. D'une part, la faible intensité des raies de diffraction de ces produits associée à des données cristallographiques parfois inexistantes sur les phases au césium, rendent leur identification par la première technique particulièrement hasardeuse. D'autre part, la présence généralisée de groupements phosphates dans tous les composés identifiés ne permet pas non plus une discrimination aisée par spectroscopie infrarouge. Ainsi, la combinaison de plusieurs techniques analytiques globales (DRX, IR, RMN) et locales (MEB, EDX) est nécessaire pour caractériser plus précisément le matériau.

2 Vers un mécanisme réactionnel pour $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$

Dans l'objectif d'un conditionnement du césium dans les rhabdophanes, toutes les phases doivent être parfaitement identifiées afin de s'assurer qu'elles ne présentent pas un comportement rédhitoire. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié le mécanisme de formation des rhabdophanes, à partir de trois compositions qui semblent présenter un comportement proche : $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$. Le choix de la composition $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ est basé uniquement sur des considérations analytiques car c'est la seule parmi les trois à ne pas poser de problèmes lors de l'examen par RMN.

2.1 Observation au microscope électronique à balayage du cœur des agglomérats

Le principe de cette observation est illustré sur la figure 3.19. La composition $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenue par calcination à 1000°C pendant 18 heures à partir de nitrate de césium a ainsi été analysée. Les résultats présentés ci-dessous, détaillés pour $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, sont extrapolables à $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ moyennant le remplacement du césium par le potassium.

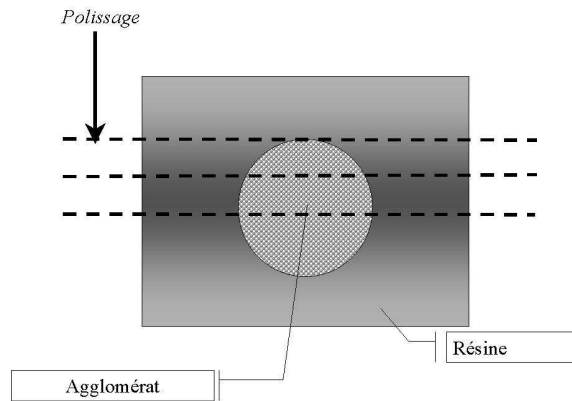


Figure 3.19 : Observation du cœur des agglomérats de poudres

La figure 3.20 présente l'observation de la surface externe des agglomérats de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$.

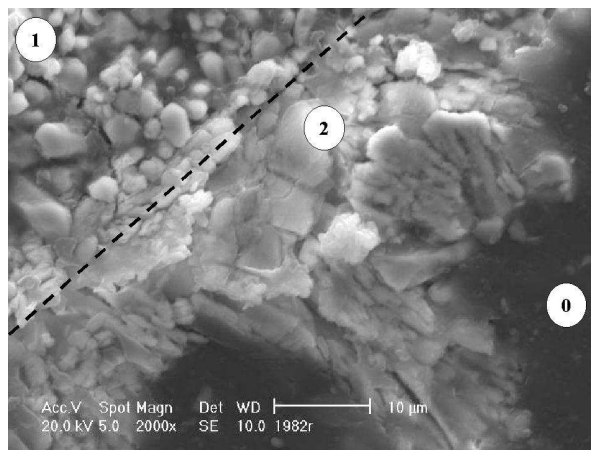


Figure 3.20 : Micrographie (électrons secondaires) représentant la structure externe des agglomérats de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ calciné à 1000°C pendant 18 heures à partir de nitrate de césium

Trois zones peuvent être identifiées sur cette base :

- La zone numérotée "0" correspond à la résine organique utilisée pour inclure les agglomérats.
- La portion notée "1" fait apparaître des grains parfaitement cristallisés en forme de prismes bicapés à base hexagonale. Cette morphologie renvoie à celle des cristaux de rhabdophane déjà décrits dans le paragraphe 1.4. L'analyse EDX de ces grains confirme cette composition. Il s'agit donc de la couche externe de l'agglomérat.
- Sous cette première couche, on observe des grains dont la morphologie diffère de celle de la rhabdophane. C'est la zone "2" de la figure 3.20. Ces grains xénomorphes sont constitués pour une part d'une phase contenant majoritairement du calcium, du phosphore et de l'oxygène et d'autre part d'un composé contenant du phosphore, du calcium, du césium et de l'oxygène. Cette dernière phase n'est pas stable sous le faisceau électronique et se décompose après une exposition prolongée. Les spectres EDX correspondants sont donnés sur les figures 3.21 et 3.22. Ces deux phases ont également été retrouvées pour la composition $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ pour laquelle le césium est remplacé par du potassium.

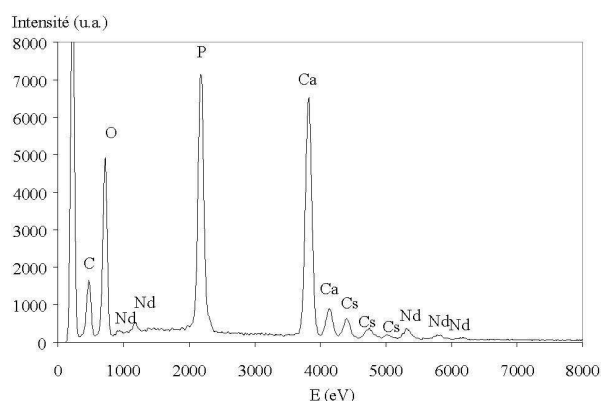


Figure 3.21 : Spectre EDX de la phase (Ca, P, O) de la zone "2"

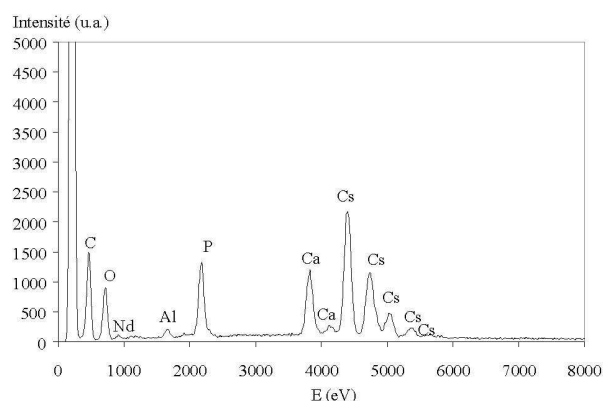


Figure 3.22 : Spectre EDX de la phase (Ca, Cs, P, O) de la zone "2"

Une analyse semi-quantitative à partir du spectre EDX de la phase (Ca, P, O) ne conduit pas à l'obtention d'une formule structurale définie. Cependant, des conditions d'analyse défavorables, telles la présence à proximité immédiate d'autres phases qui ont pu contribuer au spectre final, expliquent en partie ce résultat.

Pour sa part, le spectre EDX de la phase (Ca, Cs, P, O) met en évidence la présence d'aluminium. Deux hypothèses principales peuvent être émises quant à la provenance de cet élément : l'aluminium peut être issu d'une pollution au moment de la synthèse ou lors du polissage des résines. Les conséquences ne sont cependant pas les mêmes selon l'alternative considérée. En effet, dans le premier cas, cela implique que l'aluminium pourrait être incorporé dans la structure de la phase (Ca, Cs, P, O) et dans le second qu'il appartient à une inclusion d'un composé exogène. En raison de l'instabilité des grains sous le faisceau électronique et de l'incertitude sur l'incorporation effective ou non d'aluminium dans nos échantillons, une analyse quantitative à partir des spectres EDX de ces composés n'a pas été effectuée.

- Si l'on pénètre plus profondément au cœur des agglomérats, on montre alors la ségrégation d'une autre phase qui contient majoritairement du néodyme, du phosphore et de l'oxygène. La figure 3.23 présente la localisation de cette phase, notée "3", au sein de la zone "2". Les zones "0", "1" et "2" correspondent aux descriptions précédentes. Le spectre EDX de la phase "3" est donné sur la figure 3.24.

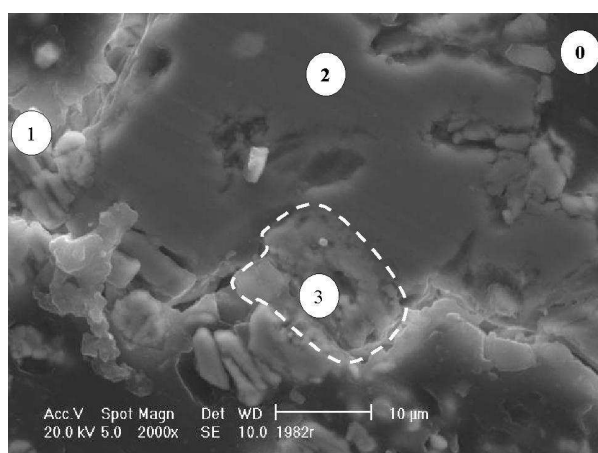


Figure 3.23 : Micrographie (électrons)

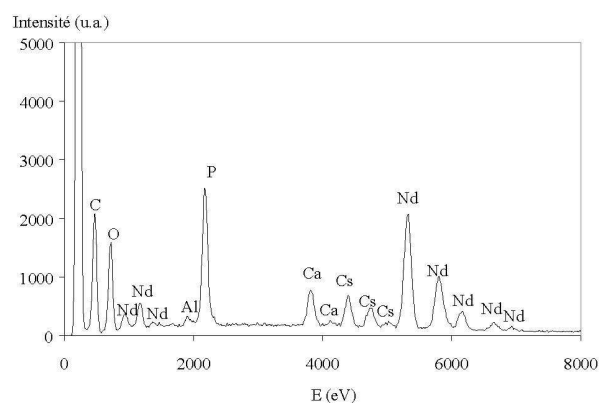


Figure 3.24 : Spectre EDX de la phase (Nd, P,

secondaires) du cœur des agglomérats de O) dans $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$

$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$: phase (Nd, P, O)

La présence de calcium, de néodyme et de césium sur le spectre EDX de la figure 3.24 s'interprète par la présence de grains de rhabdophanes à proximité du point d'analyse. Le découpage présenté sur la figure 3.23 n'est donc pas absolu et l'analyse semi-quantitative de la phase "3" n'est pas présentée. Toutefois, il traduit bien la ségrégation d'un phosphate de néodyme au cœur des agglomérats. Cette ségrégation est plus visible pour la composition $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ observée aux électrons rétrodiffusés. En effet, le potassium qui est plus "léger" que le césium accentue le contraste chimique entre la zone "2" et la zone "3". Cette dernière apparaît alors en blanc sur les micrographies observées suivant ce mode. Les figures 3.25 et 3.26 illustrent cet état.

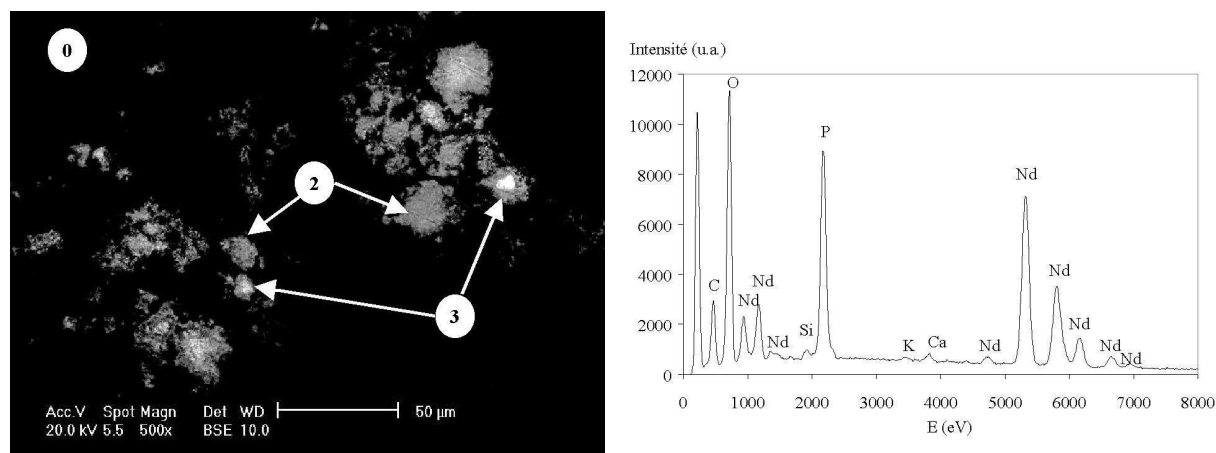


Figure 3.25 : Micrographie (électrons rétrodiffusés) du cœur des agglomérats de O) dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$

$\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$

Dans ce dernier cas, le spectre EDX de la zone "3", montre la présence de résidus de calcium et de potassium vraisemblablement dus à de fines particules arrachées aux autres zones ("1" ou "2") au cours du polissage et du silicium attribué à des grains de carbure de silicium exogènes. Cependant, l'influence de ces artefacts sur le spectre EDX dans son ensemble est suffisamment minimale pour qu'une analyse semi-quantitative puisse être réalisée. Ainsi, la formule obtenue pour cette phase, normée par rapport à 4 oxygènes, s'écrit : $\text{Nd}_{0,84}\text{Ca}_{0,03}\text{Cs}_{0,01}\text{K}_{0,01}\text{P}_{1,05}\text{Si}_{0,04}\text{O}_4$. Il s'agit donc de la monazite (NdPO_4) qui avait été retrouvée à l'état de traces sur les diagrammes de diffraction X sur poudre (cf. tableau 3.6).

Conclusion

A partir de l'ensemble des résultats précédents, un schéma général des agglomérats constituant le matériau a été proposé. La figure 3.27 en donne la représentation.

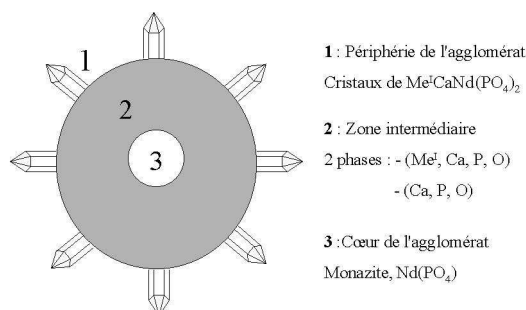


Figure 3.27 : Schéma général des agglomérats ($\text{Me}^{\text{I}}\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Cs}$))

Une structure concentrique en trois couches a pu être déterminée et la nature de deux de ces strates a été précisée. La surface de l'agglomérat est ainsi constituée de rhabdophanes cristallisée tandis que le cœur de l'édifice est associée à la ségrégation d'un phosphate de néodyme de type monazite. Entre ces deux zones, une phase incorporant une fraction importante d'alcalins a été identifiée. La détermination de cette (ces) phase (s) reste maintenant à être détaillée.

2.2 Identification des phases annexes : zone intermédiaire des agglomérats

2.2.1 Remarques préliminaires

L'analyse des échantillons par spectroscopie d'absorption infrarouge a montré la présence de phosphates, PO_4^{3-} . Nous postulons donc en première approche qu'il en va de même pour les phases $(\text{Me}^{\text{I}}, \text{Ca}, \text{P}, \text{O})$ et $(\text{Ca}, \text{P}, \text{O})$ de la zone intermédiaire des agglomérats. Il a été également observé que le composé $(\text{Me}^{\text{I}}, \text{Ca}, \text{P}, \text{O})$ était dégradé par le faisceau électronique du MEB et conduisait à la ségrégation à cœur d'un phosphate de néodyme. Or, une structuration similaire a déjà été rencontrée lors des essais de synthèse d'une apatite au baryum et au césium (cf. partie II). Le rôle du phosphate de néodyme était alors tenu par $\text{Nd}_3(\text{PO}_4)\text{O}_3$ et celui de la phase $(\text{Me}^{\text{I}}, \text{Ca}, \text{P}, \text{O})$ par un phosphate de baryum – césium de formule CsBaPO_4 . Par analogie, on peut formuler l'hypothèse selon laquelle la phase $(\text{Me}^{\text{I}}, \text{Ca}, \text{P}, \text{O})$ pourrait être un phosphate s'écrivant $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$. Le paragraphe 2.2.2 sera consacré à la caractérisation d'une telle phase dans le cas où Me^{I} est le césium afin de confirmer ou d'invalider cette hypothèse.

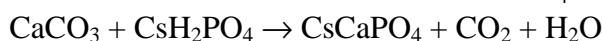
Dans la zone intermédiaire, les deux phosphates, $(\text{Me}^{\text{I}}, \text{Ca}, \text{P}, \text{O})$ et $(\text{Ca}, \text{P}, \text{O})$, sont retrouvés sans discontinuité prononcée. Cette observation suggère qu'il existe une relation structurale entre eux. Le paragraphe 2.2.3 examine cette possibilité au travers de l'étude de la décomposition thermique de la phase $(\text{Cs}, \text{Ca}, \text{P}, \text{O})$.

Les résultats obtenus pour le césium seront finalement extrapolés au cas du potassium qui présente un comportement similaire.

2.2.2 La phase (Cs, Ca, P, O)

2.2.2.1 CsCaPO₄

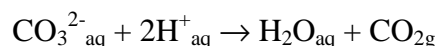
Une recherche bibliographique spécifique sur le composé CsCaPO₄ n'ayant donné aucun résultat, la synthèse de ce produit a été extrapolée à partir de celle de phosphates d'alcalins et d'alcalino-terreux de rapports molaires identiques comme KCaPO₄ ou KSrPO₄. La synthèse de KCaPO₄ est ainsi décrite par la calcination en proportions équimolaires de carbonate de calcium (CaCO₃) et d'hydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) à 800°C pendant une nuit, puis à 900°C pour la même durée et finalement à 1100°C pendant 1 heure [NBS 82]. L'équation bilan de la réaction de formation de CsCaPO₄ s'écrit finalement :



La synthèse de CsH₂PO₄, qui n'est pas un produit commercial, va préalablement être décrite avant d'aborder la réactivité du mélange (CaCO₃, CsH₂PO₄).

Synthèse et évolution thermique de CsH₂PO₄

CsH₂PO₄ a été obtenu par précipitation en neutralisant une solution de 50 mL d'acide orthophosphorique ([PO₄³⁻] = 0,0648 mol.L⁻¹) obtenu à partir d'acide concentré à 85% par 50 mL d'une solution de carbonate de césium ([Cs⁺] = 0,0648 mol.L⁻¹). L'ajout de la solution de carbonate est effectué progressivement sous agitation magnétique dans un bain d'eau glacée en raison de la forte exothermicité de la réaction. Un dégagement de gaz, correspondant au départ de dioxyde de carbone est observé au cours de la neutralisation. Il se traduit par l'équation bilan :



Au terme de l'ajout, la solution est maintenue sous agitation jusqu'à ce qu'aucun dégagement gazeux ne soit perceptible, soit environ ¼ d'heure. On ajoute alors à l'aide d'une burette de l'éthanol pour changer la polarité du milieu et faire ainsi précipiter CsH₂PO₄. Compte tenu des concentrations et des volumes précédents, le volume d'éthanol ajouté équivaut à environ 100 mL. On maintient ensuite l'agitation ½ heure supplémentaire de façon à faire croître les cristaux de CsH₂PO₄ et faciliter la filtration. Celle-ci est réalisée sur büchner et le précipité, de couleur blanche, est finalement rincé avec de l'éthanol avant d'être séché à l'étuve à 80°C pour une nuit. Le rendement en hydrogénophosphate de césium récupéré est d'environ 62%.

Le précipité sec obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X (figure 3.28) et analyse thermogravimétrique associée à une analyse thermodifférentielle (figure 3.29).

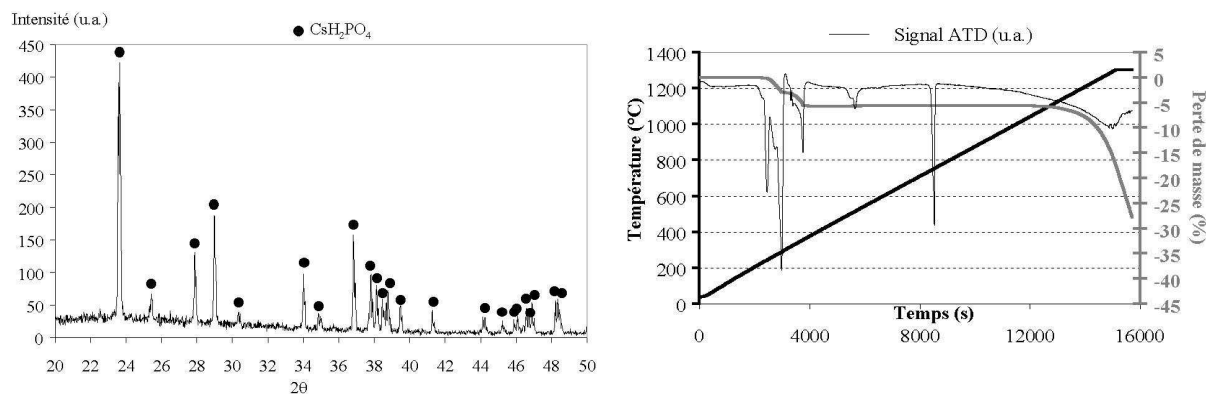
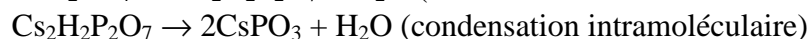
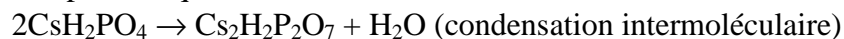


Figure 3.28 : DRX de CsH_2PO_4 obtenu par précipitation
 Figure 3.29 : ATD/ATG de CsH_2PO_4 obtenu par précipitation

Les diffractogrammes de CsH_2PO_4 se caractérisent parfois par l'existence d'une direction préférentielle de diffraction correspondant à l'axe a de la maille monoclinique. Ce phénomène est expliqué par la croissance préférentielle des cristaux suivant cette direction, ce qui peut induire une orientation lors de la préparation de l'échantillon en l'absence d'un broyage suffisant. Sur la base de cette caractérisation, le produit final semble pur.

La courbe thermogravimétrique visualisée sur la figure 3.29 met en évidence deux pertes de masse successives. La première, entre 202 et 298°C, est de 4,13% et la seconde, entre 298 et 379°C, équivaut à 3,62%. La perte de masse totale est donc de 7,75%. Cette évolution est compatible avec l'évolution thermique de CsH_2PO_4 décrite par BRONOWSKA et al. [BRO 90]. Elle se traduit par les équations bilans :



La perte de masse théorique correspondant au départ de deux molécules d'eau pour deux moles de CsH_2PO_4 est égale à 7,82% et coïncide avec celle observée expérimentalement. La décomposition de CsH_2PO_4 en deux étapes est clairement identifiée lors de cette analyse et les deux pertes constatées équivalent bien au départ d'une demi mole d'eau par mole de CsH_2PO_4 (perte théorique de 3,91%).

Afin de confirmer la nature des phases formées lors de la décomposition de CsH_2PO_4 , le composé a été calciné à différentes températures avec une trempe à l'air au terme du palier. Le calcinat a ensuite été caractérisé par diffraction des rayons X. Les figures 3.30 et 3.31 présentent ces résultats.

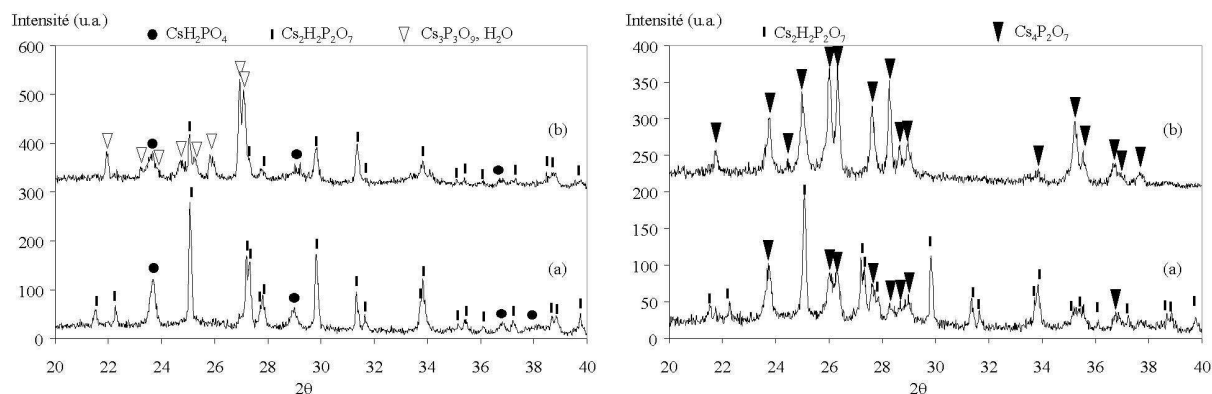


Figure 3.30 : DRX de CsH_2PO_4 calciné à 300°C-15min (a), 300°C-30 min (b) à 300°C-45min (a), 800°C-1h (b)

Cette analyse confirme la transformation $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (figure 3.30) alors que l'identification du métaphosphate de césium, CsPO_3 se révèle, quant à elle, problématique. En effet, ce n'est pas la fiche JCPDS de CsPO_3 mais celle d'une variété allotropique haute température, $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$, qui permet d'interpréter les diffractogrammes obtenus après calcination à 300°C pendant 45 minutes ou 800°C pendant une heure. Cependant, la présence de ce composé est discutable : en effet, les pertes de masse observées sur les courbes thermogravimétriques s'avèrent incompatibles avec la formation de $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$. De plus, on note que la fiche JCPDS utilisée pour identifier $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-0001) sur les diffractogrammes de la figure 3.31 comporte de nombreuses imprécisions liées à un système cristallin non défini. Ceci nous conduit à émettre de sérieuses réserves quant à la validité de cette fiche.

L'échantillon calciné à 800°C pendant une heure a été examiné par spectroscopie d'absorption infrarouge. Ce spectre ainsi que celui de CsH_2PO_4 sont présentés sur la figure 3.32.

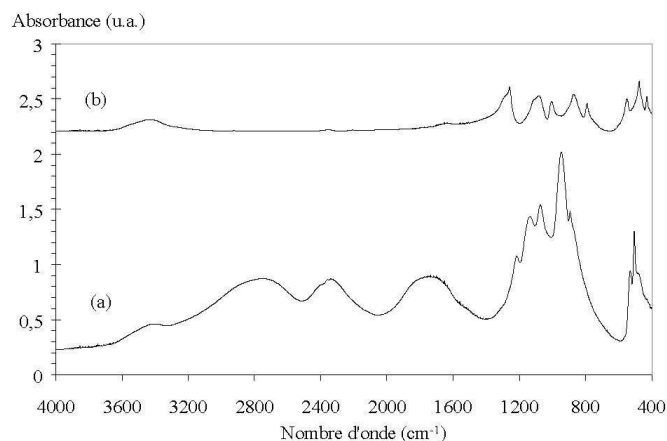


Figure 3.32 : Spectres infrarouges de CsH_2PO_4 : à température ambiante (a), après calcination à 800°C pendant 1 heure (b)

Les bandes de vibration du spectre (b) de la figure 3.32 sont données dans le tableau 3.9. Ces valeurs sont finalement comparées avec celles établies par BUKHALOVA et al. [BUK 84] pour CsPO_3 .

Bande observée (cm ⁻¹)	CsPO ₃ [BUK 84] (cm ⁻¹)	Attribution
1279 (sh), 1259 (m)	1275 (sh), 1270 (m)	v _{as} PO ₂
1122 (sh), 1086 (m.b.)	1130 (sh), 1090 (m.b.)	v _s PO ₂
1006 (m), 874 (m.b.)	1010(m), 880 (m.b.)	v _{as} POP
792 (m)	800 (m), 670 (v.w.)	v _s POP
550 (m), 477 (m), 431 (m)	647 (v.w.), 630 (v.w.), 605 (v.w.), 585 (w), 555 (m.b.), 490 (m.b.), 440 (m)	δ PO ₂ , γ PO ₂ , etc.

Code des intensités : m : moyen, m.b. : moyen et large, w : faible, v.w. : très faible, sh : épaulement ; as : vibration asymétrique, s : vibration symétrique

Tableau 3.9 : Attribution des bandes de vibration IR de CsPO₃

Bien que les bandes signalées comme faibles ou très faibles par BUKHALOVA n'aient pas été observées, on peut effectivement conclure à la présence de CsPO₃.

Synthèse de CsCaPO₄

Des quantités équimolaires en CsH₂PO₄ et CaCO₃ ont été mélangées et broyées dans un mortier en porcelaine en présence d'acétone. Ce mélange, une fois séché à 80°C pendant une nuit, a été analysé par ATD/ATG. La figure 3.33 donne l'allure des courbes obtenues.

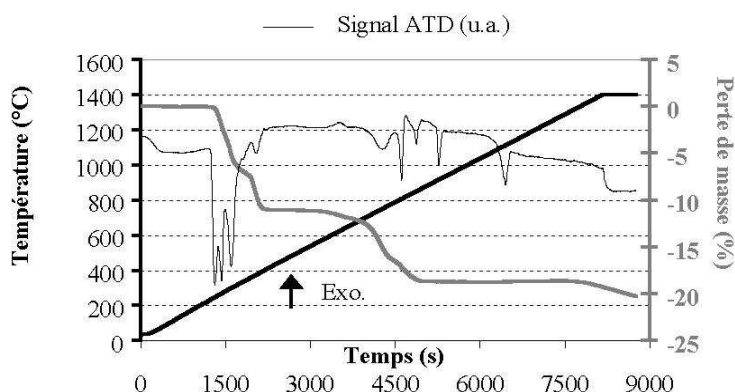


Figure 3.33 : ATD/ATG du mélange (CsH₂PO₄, CaCO₃)

La courbe thermogravimétrique peut être décomposée en deux pertes de 11,10% et 7,63%, respectivement entre 226 et 406°C et entre 550 et 865°C. Or, les départs d'une mole d'eau et d'une mole de dioxyde de carbone doivent se traduire par une perte de masse théorique de 5,46 et 13,33%. Les deux pertes observées ne correspondent donc pas au départ d'une seule espèce mais plutôt à un départ simultané de ces deux gaz. Toutefois, la perte de masse totale observée qui est de 18,73% est bien conforme à la perte théorique (18,79%). Une troisième perte de masse est également mise en évidence au delà de 1310°C qui correspond vraisemblablement à la décomposition du matériau.

Afin d'identifier les phases formées en température au delà de 865°C, le mélange a été calciné à 1000°C pendant 6 heures puis caractérisé par diffraction des rayons X, spectroscopie

d'absorption infrarouge, microscopie électronique à balayage et résonance magnétique nucléaire.

La caractérisation des calcinats par diffraction des rayons X (figure 3.34) montre que le produit dans son ensemble est mal cristallisé. Bien que le diffractogramme obtenu ne soit pas de bonne qualité, un essai d'indexation a été réalisé en ne retenant que les raies les mieux définies. Celles-ci ont été signalées par un astérisque sur la figure 3.34. Cette indexation est compatible avec l'existence d'une phase unique de maille orthorhombique dont les paramètres a, b, c valent respectivement 10,524, 7,741 et 7,009 Å. La fiche JCPDS de CsCaPO₄ n'existant pas, il n'a pas été possible de valider la synthèse sur cette seule base. D'autres analyses ont donc été nécessaires.

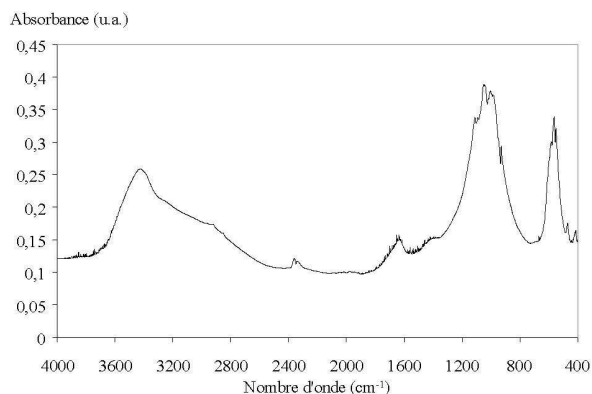
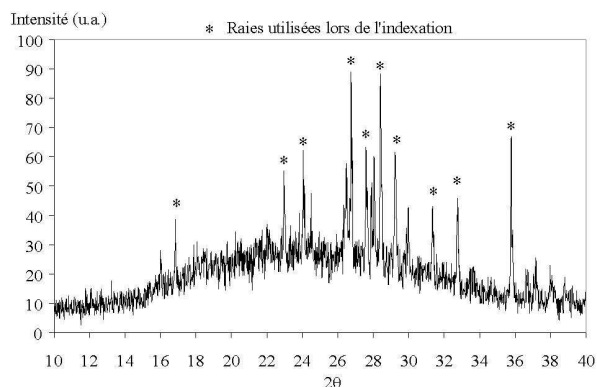


Figure 3.34 : DRX de CsCaPO₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures

Figure 3.35 : Spectre IR de CsCaPO₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures

Ainsi, le spectre infrarouge présenté sur la figure 3.35 permet de confirmer la présence de groupements phosphates, PO₄³⁻, caractérisés par des bandes de vibration dans les domaines 1200 - 850 cm⁻¹ et 650 - 400 cm⁻¹. La largeur de ces massifs renvoie au caractère amorphe du produit final tel que révélé par DRX. L'importance des bandes de vibration correspondant à l'eau autour de 3500 et 1600 cm⁻¹ souligne le caractère hygroscopique du composé. L'attribution des différentes bandes est finalement donnée dans le tableau 3.10.

Bande observée (cm ⁻¹)	Attribution
3434	H ₂ O
2931, 2858	Pollution organique
2366, 2346	CO ₂
1644	H ₂ O
1414	?
1113, 1052, 997	PO ₄ ³⁻ (ν ₃)
930	PO ₄ ³⁻ (ν ₁)
584, 565, 549	PO ₄ ³⁻ (ν ₄)
473, 418	PO ₄ ³⁻ (ν ₂)

Tableau 3.10 : Attribution des bandes infrarouges du mélange (CsH₂PO₄, CaCO₃) calciné à 1000°C-6h

L'observation au microscope électronique à balayage (figure 3.36) montre la présence de gros grains macroscopiques xénomorphes dont l'analyse par EDX (figure 3.37) confirme l'incorporation simultanée de césium, calcium, phosphore et oxygène. Comme attendu, le produit est également instable sous le faisceau électronique et a tendance à se décomposer. Seule une analyse partiellement quantitative a donc pu être réalisée. Ainsi, après normalisation des pourcentages atomiques pour quatre oxygènes par unité formulaire, on aboutit à l'écriture : $\text{Cs}_{1,17}\text{Ca}_{0,83}\text{P}_{1,03}\text{Si}_{0,01}\text{O}_4$. La forme fondue des grains suggère que le pic endothermique à 925°C sur la courbe thermodifférentielle de la figure 3.33 correspond à la fusion de cette phase.

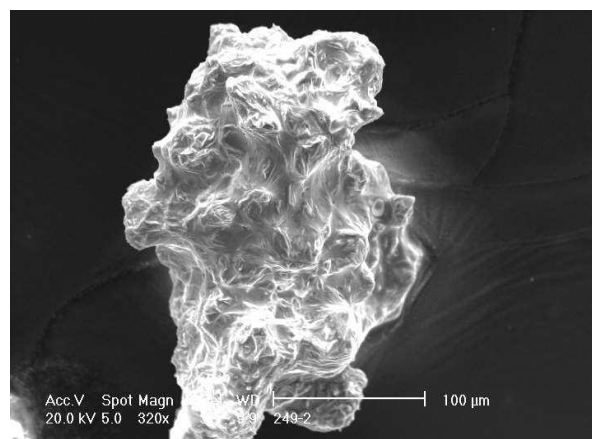


Figure 3.36 : Micrographie (électrons secondaires) de CsCaPO_4 obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures

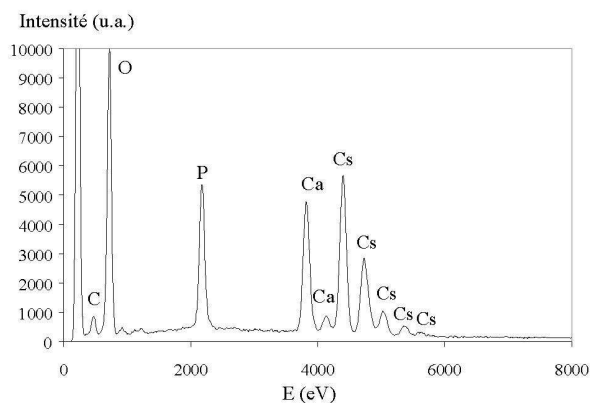


Figure 3.37 : Spectre EDX de CsCaPO_4 obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures

L'analyse par RMN du césium et du phosphore (figures 3.38 et 3.39) met en évidence une série de pics bien définis que nous avons retenu comme caractéristiques de CsCaPO_4 . En termes de déplacements chimiques, ces pics correspondent à -145 et -148 ppm en RMN du césium et à -1, 1.8 et 8.8 ppm en RMN du phosphore. Associés à ceux-ci, d'autres pics beaucoup plus larges sont identifiés. Leur présence pourrait s'expliquer par l'existence d'une phase secondaire correspondant à un produit d'hydratation de CsCaPO_4 , dont la nature hygroscopique a été confirmée par spectroscopie IR. Cette interprétation repose sur la comparaison avec d'autres phases analogues, comme KCaPO_4 , pour laquelle une variété hydratée de formule $\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est référencée [LOU 88].

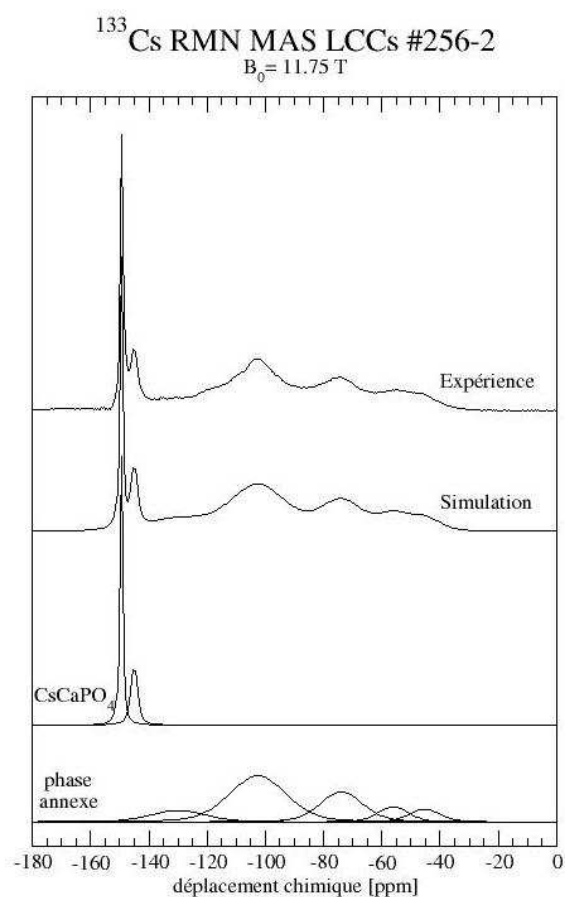


Figure 3.38 : Spectre RMN du césium dans CsCaPO₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures

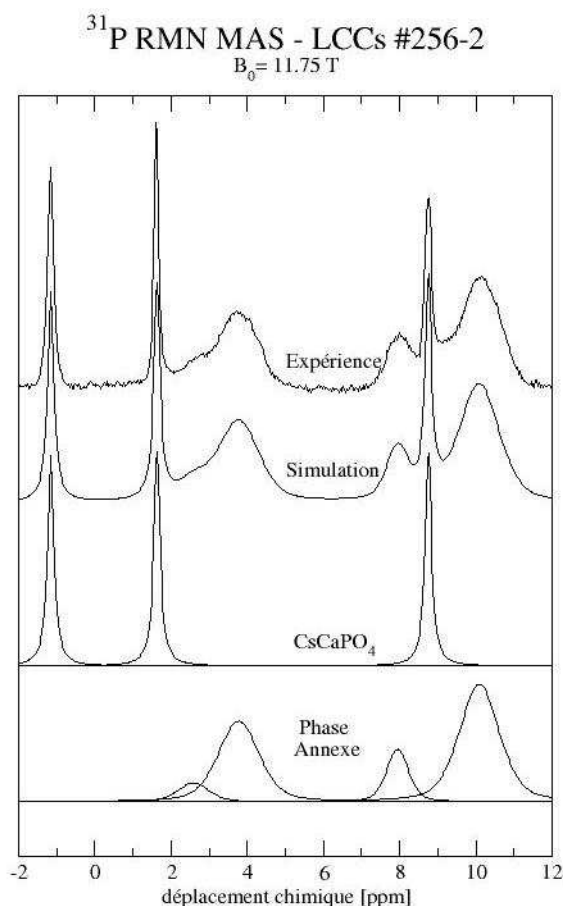


Figure 3.39 : Spectre RMN du phosphore dans CsCaPO₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures

Au terme de ces caractérisations, nous pouvons donc conclure à la synthèse effective d'un phosphate de calcium - césium mal cristallisé de formule CsCaPO₄ présentant un caractère hygroscopique.

2.2.2.2 Présence de CsCaPO₄ dans les rhabdophanes de composition CsCaNd(PO₄)₂ et CsCaLa(PO₄)₂

Les caractérisations précédentes de CsCaPO₄ ont été comparées à celles présentées dans les paragraphes 1.2 à 1.5, relatives aux rhabdophanes. Les figures 3.40 et 3.41 illustrent ce résultat pour la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption infrarouge.

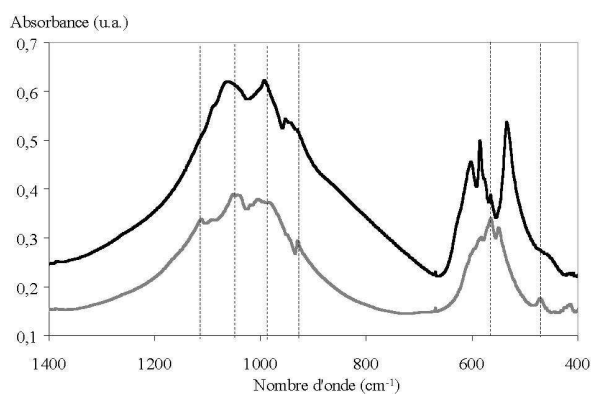
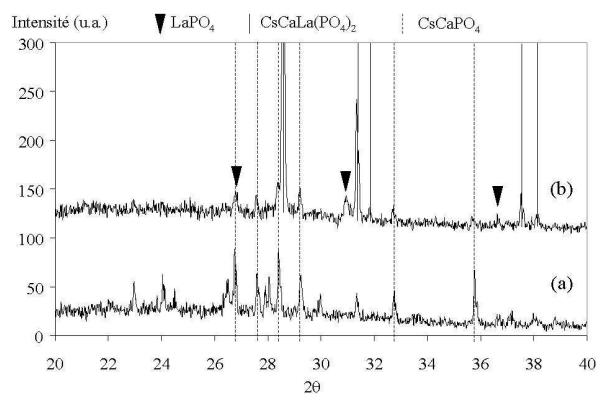


Figure 3.40 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de CsCaPO₄ (a), CsCaLa(PO₄)₂ (b) (à partir de Cs₂CO₃ ; 900°C-18h)

Figure 3.41 : Comparaison des spectres infrarouges de CsCaPO₄ (en gris), CsCaLa(PO₄)₂ (en noir) (à partir de Cs₂CO₃ ; 900°C-18h)

La figure 3.40 montre que le massif de raies de diffraction non identifiées pour les compositions CsCaLa(PO₄)₂ et CsCaNd(PO₄)₂ (cf. figure 3.9, tableau 3.4 et 3.6) est parfaitement expliqué par le diffractogramme de CsCaPO₄. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse qui avait été émise d'une phase analogue pour les deux produits et ne comportant pas de terre rare (cf. § 1.2). De la même façon, la figure 3.41 montre que les épaulements des bandes phosphates constatés sur le spectre infrarouge de CsCaLa(PO₄)₂ s'interprètent par la présence de CsCaPO₄. Ce dernier résultat est cependant à nuancer par le possible recouvrement par les bandes de vibrations phosphates dues à la monazite, LaPO₄, qui a déjà été identifiée par diffraction des rayons X (cf. § 1.2).

Une caractérisation par résonance magnétique nucléaire a également été entreprise. Cependant, en raison de la présence de néodyme (noyau paramagnétique) dans certains échantillons, seules les analyses des rhabdophanes de composition CsCaLa(PO₄)₂ ont été exploitées et seront présentées ici. Les spectres RMN du phosphore et du césium pour CsCaLa(PO₄)₂ obtenu par calcination à 900°C pendant 18 heures en utilisant CsNO₃ comme réactif se révèlent très complexes (figures 3.42 et 3.43, spectre (a)). Ils mettent en évidence la présence de plusieurs phases dans le matériau. Or, les déplacements chimiques associés à la rhabdophane ne sont pas référencés. Afin de déterminer la contribution spécifique de cette phase, nous avons procédé à un lavage de ½ heure de l'échantillon afin d'éliminer les phases secondaires ; le produit a ensuite été analysé (figures 3.42 et 3.43, spectre (b)). Ces expériences de lavage seront plus détaillées dans le paragraphe 3.2.2.1 pour les rhabdophanes de composition CsCaNd(PO₄)₂. Les parties communes des spectres entre le matériau lavé et celui non lavé et qui ne sont pas attribuées à une phase connue ont été retenues comme caractéristiques de CsCaLa(PO₄)₂.

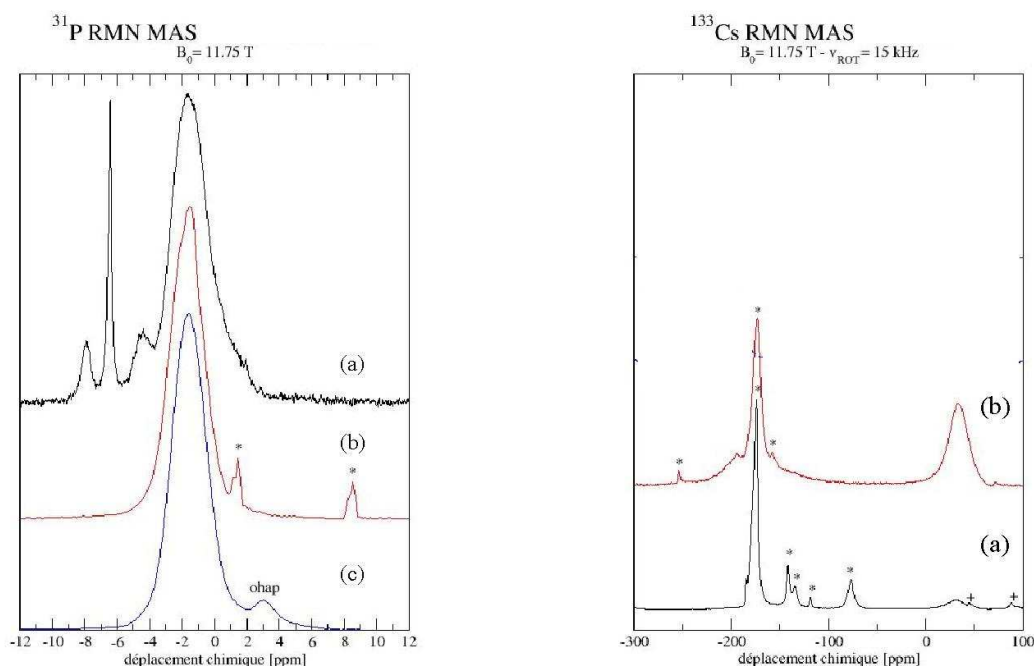


Figure 3.42 : Spectre RMN du phosphore pour $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ calciné à 900°C -18h à partir de CsNO_3 (a), lavé 1/2 heure (b) et 24 heures (c)
 Figure 3.43 : Spectre RMN du césium pour $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ calciné à 900°C -18h à partir de CsNO_3 (a) lavé 1/2 heure (b)

Remarques :

- Le symbole "*" désigne des parties non communes aux spectres (dans les faits : "*" désigne CsCaPO_4 en RMN du phosphore et toutes les phases non reconnues en RMN du césium) et "+" une bande de rotation.
- Le terme "ohap" désigne le signal d'une hydroxyapatite.
- Le spectre (a) des figures 3.42 et 3.43 correspondant au produit avant lavage n'est donné ici qu'à titre illustratif : il semble, en effet, qu'il y ait eu un problème de chauffe au cours de la synthèse. Pour s'affranchir de toute incertitude, les spectres des produits lavés ont été obtenus à partir d'un échantillon fraîchement préparé pour lequel aucune anomalie n'a été constatée.

$\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ se caractérise donc par un pic large à 31 ppm pour le césium et un pic à $-1,7$ ppm pour le phosphore. La contribution de la monazite, LaPO_4 , en RMN du phosphore (phase détectée par diffraction des rayons X (tableau 3.6) et non soluble) n'a pas été précisée. Cependant, en raison du caractère minoritaire de LaPO_4 , le pic à $-1,7$ ppm, de loin le plus intense du spectre après lavage, est postulé comme identifiant $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$. La déconvolution du spectre (b) de la figure 3.42 (figure 3.44) confirme la présence de CsCaPO_4 . Un lavage prolongé de l'échantillon pendant 24 heures (figure 3.42, spectre (c)) montre ensuite la disparition complète de la contribution de CsCaPO_4 et l'apparition d'un pic à 2,8 ppm en RMN du phosphore correspondant à une hydroxyapatite.

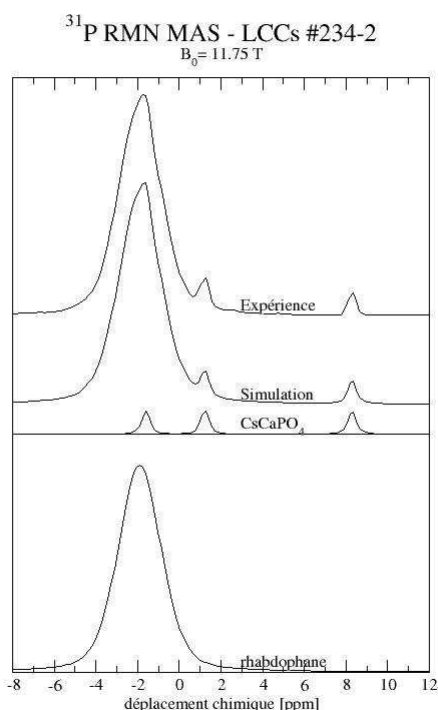


Figure 3.44 : Déconvolution du spectre

RMN (b) de la figure 3.42 (les spectres de CsCaPO_4 et de la rhabdophane modélisés précédemment ont été ajoutés pour faciliter la comparaison avec le spectre simulé à partir de l'expérience)

2.2.3 La phase (Ca, P, O)

Comme précisé dans le paragraphe 2.2.1, l'identification de la phase (Ca, P, O) de la zone intermédiaire des agglomérats repose sur une relation structurale supposée avec le composé ($\text{Me}^I, \text{Ca}, \text{P}, \text{O}$). Ce dernier sera noté par la suite Me^ICaPO_4 . L'une des explications avancées consiste à postuler que la phase (Ca, P, O) est issue de la dégradation thermique de Me^ICaPO_4 . En effet, WU et al. [WU 92b] ont observé que les composés du type MEuPO_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) pouvaient être dégradés partiellement ou totalement en $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$. A ce titre, Me^ICaPO_4 pourrait, selon le même principe, se décomposer en un phosphate tricalcique, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dont les éléments majoritaires correspondent effectivement à (Ca, P, O). Afin de mettre en évidence cette décomposition, les poudres de CsCaPO_4 ont été calcinées puis caractérisées par diffraction des rayons X. La figure 3.45 présente le résultat de cette expérience.

L'hydrolyse progressive de CsCaPO_4 pendant le lavage souligne le caractère peu durable de cette phase en conditions d'altération. La libération en solution d'ions calcium et phosphates qui en résulte est vraisemblablement à l'origine de la précipitation de l'hydroxyapatite observée pour un temps de lavage de 24 heures.

Comme le montre la complexité des spectres avant lavage, il apparaît également que d'autres phases solubles immobilisent des fractions importantes de césium. L'ensemble de ces phases n'a cependant pas pu être identifié (DRX, IR, EDX). Par la suite, nous postulons qu'elles possèdent le même comportement que CsCaPO_4 et la distinction entre les deux ne sera pas effectuée.

On peut donc finalement conclure à l'identification de la phase (Cs, Ca, P, O) de la zone intermédiaire des agglomérats comme étant CsCaPO_4 . Le caractère non pérenne de celle-ci a également été démontré.

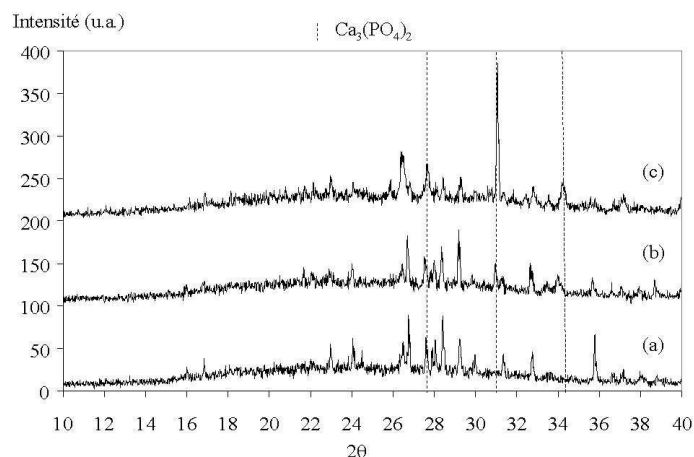
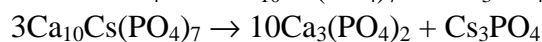


Figure 3.45 : Evolution thermique de CsCaPO_4 : avant calcination (a), après calcination à 1200°C pendant 6 heures (b), après calcination à 1400°C pendant 6 heures (c)

Les diffractogrammes de la figure 3.45 montrent clairement l'apparition d'une phase isotype de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dès 1200°C dont la proportion dans le milieu augmente avec la température de calcination. Un léger écart par rapport à la fiche JCPDS de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS 09-0169) a été noté pour certaines raies à 1200°C . Ceci suggère une incorporation partielle de césium comme dans le composé $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$. Cette observation est en accord avec le spectre EDX de la phase (Ca, P, O) (figure 3.21) dans lequel la présence de traces de césium avait été mise en évidence. A 1400°C , cette phase se décompose en phosphate tricalcique.

La courbe thermogravimétrique de synthèse de CsCaPO_4 ne révélant pas de perte de masse à 1200°C (figure 3.33), on peut donc en déduire que le mécanisme de décomposition précédent est "lent". En effet, si aucune variation de masse n'est constatée par ATG, ceci peut s'expliquer par un temps d'acquisition trop court : la durée d'exposition de l'échantillon à des températures supérieures à 1100°C dans la thermo-balance n'excède pas 40 minutes, soit un temps 15 fois inférieur à la durée de calcination (6 heures). La décomposition serait donc favorisée par des températures élevées (diagrammes b et c de la figure 3.45) et des temps de calcination longs.

La transformation $\text{CsCaPO}_4/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ implique une perte en césium et phosphore. On émet donc l'hypothèse d'un départ de ces deux éléments sous forme d'un phosphate de césium volatil dans le domaine de température considéré. Ainsi, un schéma de décomposition de CsCaPO_4 pourrait être représenté par les équations bilans :



Ce schéma n'est donné ici qu'à titre purement illustratif et n'a pas donné lieu à une validation plus approfondie.

Ainsi, la relation entre les phases (Me^{I} , Ca, P, O) et (Ca, P, O) est démontrée : (Ca, P, O) est un phosphate tricalcique partiellement substitué en césium issu de la décomposition en température de $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$.

Il ressort donc que le système pris dans sa globalité est constitué de trois phases : la rhabdophane, formée en périphérie des agglomérats, la monazite, ségréguée à cœur, et $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ (et/ou les phases issues de sa décomposition en température) localisé entre les deux.

Conclusion

Afin de caractériser la nature des phases présentes dans la zone intermédiaire des agglomérats, un phosphate mixte de calcium et de césium, de formule CsCaPO_4 , a été synthétisé par calcination à 1000°C pendant 6 heures d'un mélange équimolaire (CsH_2PO_4 , CaCO_3). La caractérisation de ce produit par ATD/ATG, diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption infrarouge et résonance magnétique nucléaire a alors été entreprise. Ceci a permis de mettre en évidence que CsCaPO_4 était hygroscopique, présentait une importante fraction amorphe et était fusible au dessus de 925°C . En comparant ces données avec les caractérisations des rhabdophanes, il apparaît ainsi que CsCaPO_4 est effectivement une phase secondaire de ces matériaux. En raison de sa faible cristallinité, l'évaluation qualitative de la fraction résiduelle à partir des diagrammes de diffraction de rayons X ne permet pas de rendre compte de sa proportion réelle dans le solide. De plus, CsCaPO_4 se décompose pour des températures de calcination supérieure à 1000°C en générant un composé isotype de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Cette conversion $\text{CsCaPO}_4/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ s'accompagne également de la volatilisation d'une partie du phosphore et du césium. Finalement, nous concluons à l'identification des phases de la zone "2" de la figure 3.27 : (Cs, Ca, P, O) = CsCaPO_4 et (Ca, P, O) = $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

2.3 Analyse par ATD/ATG/SM

Afin d'identifier un mécanisme de formation des rhabdophanes, une analyse thermodifférentielle avec analyse des gaz par spectrométrie de masse (ATD/ATG/SM) a été effectuée. Le système considéré est le suivant : CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. A l'exception de Nd_2O_3 , tous les réactifs de départ se décomposent en oxydes avec un dégagement gazeux caractéristique du cation considéré : NO_x pour le césium, CO_2 pour le calcium et NH_3 et H_2O pour le phosphore. L'analyse par spectrométrie de masse des gaz émis en température permet donc de remonter indirectement à l'espèce réactive. C'est également la raison pour laquelle le système avec CsNO_3 a été préféré à son équivalent comportant Cs_2CO_3 . En effet, dans le second cas une incertitude aurait pu persister sur l'attribution du dioxyde de carbone émis à Cs_2CO_3 ou CaCO_3 . Les rampes de chauffe et de refroidissement utilisées ont été de $20^\circ/\text{min}$ et l'expérience a été conduite sous un balayage d'argon. La figure 3.46 montre l'évolution des rapports masse sur charge pour le domaine de températures exploré.

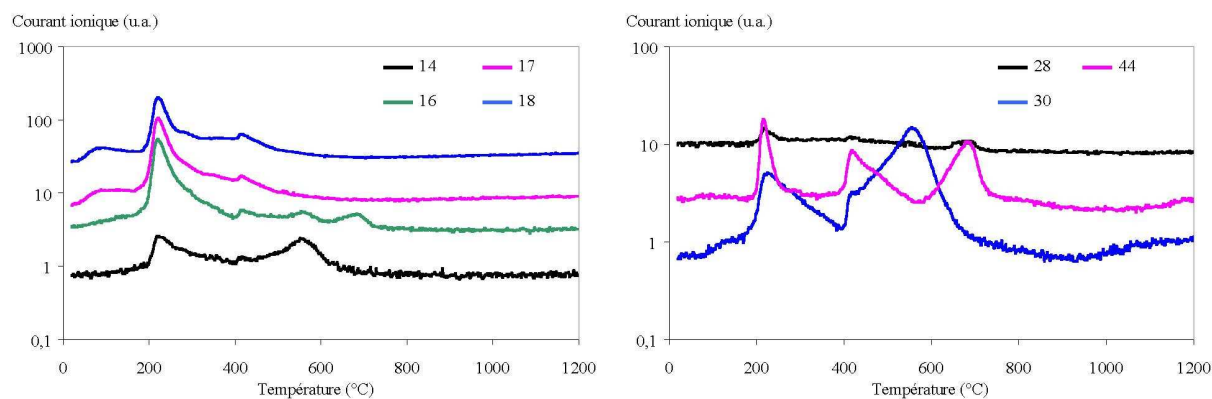


Figure 3.46 : Evolution des rapports m/q lors de la calcination du mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

L'attribution des différents signaux est la suivante : 14 : (N)⁺; 16 : (NH₂)⁺, (O)⁺; 17 : (NH₃)⁺, (OH)⁺; 18 : (H₂O)⁺; 28 : (CO)⁺, (N₂)⁺; 30 : (NO)⁺; 44 : (CO₂)⁺, (N₂O)⁺

Le signal de rapport m/q = 46 correspondant à (NO₂)⁺ n'est pas représenté car aucune variation en température n'a été constatée. Les oxydes d'azote mis en évidence sont donc rencontrés exclusivement sous forme de NO ou de N₂O. Ceci s'explique par l'atmosphère anoxique utilisée au cours de l'analyse.

Lorsqu'une ambiguïté sur le terme source apparaît, la comparaison des différents signaux permet en général de lever l'incertitude. Ainsi, pour un pic de rapport m/q = 17, celui-ci ne sera attribué à un départ d'eau que si un pic apparaît sur la courbe du rapport m/q = 18 pour la même température. En se basant sur des règles d'exclusion de cette nature, le tableau 3.11 donne la décomposition que nous proposons pour les courbes ci-dessus en fonction des espèces gazeuses impliquées.

Espèce gazeuse	Nombre de départs	Plage de températures (°C)	Température correspondant au maximum de concentration (°C)
H ₂ O	1	20-180	80
H ₂ O (NH ₃)	3	180-260	220
		260-320	300
		400-620	420
NO ₂ /NO	4	180-400	220
		400-440	420
		440-700	560
		T>980	-
CO ₂	1	560-780	700

Remarque : A partir de 180°C, il n'est plus possible de discriminer la contribution de l'ammoniac de celle de l'eau dans le signal de rapport m/q = 17. En effet, le signal de rapport 14 (azote), qui permettait jusque là de tracer NH₃, est alors la somme des contributions de l'ammoniac et des oxydes d'azote. Pour cette raison, les départs d'eau au-dessus de 180°C, qui peuvent donc également correspondre à un départ d'ammoniac, sont présentés sous le libellé (H₂O (NH₃)).

Tableau 3.11 : Evolution thermique du mélange (CsNO₃, CaCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄)

2.4 Mécanisme de formation de CsCaNd(PO₄)₂

Une proposition du mécanisme de formation de CsCaNd(PO₄)₂ à partir du mélange (CsNO₃, CaCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄) en accord avec l'ensemble des observations précédentes est illustrée sur la figure 3.47. Ce mécanisme est étendu aux rhabdophanes de formules CsCaLa(PO₄)₂ et KCaNd(PO₄)₂ synthétisées à partir de nitrate de césium/potassium.

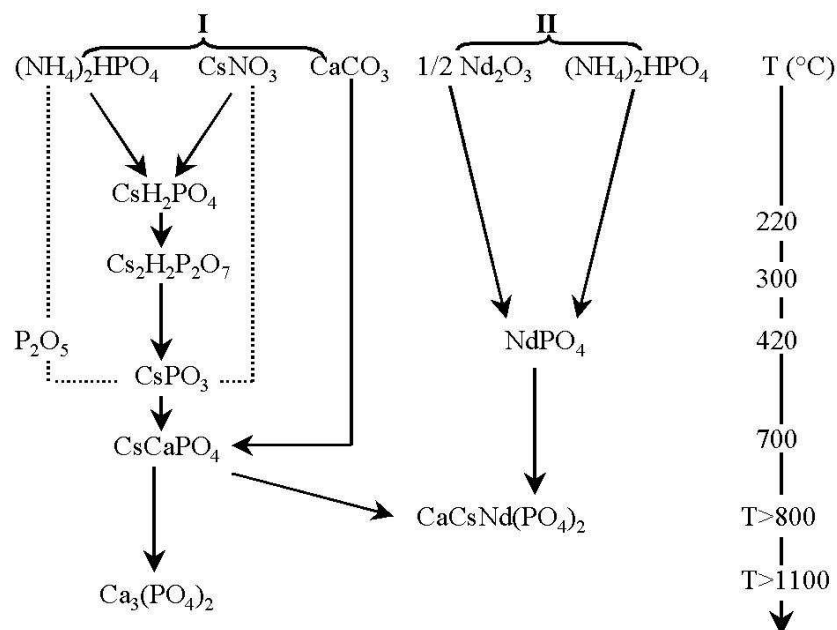
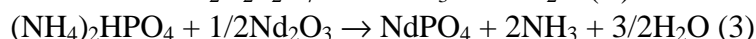
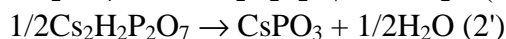
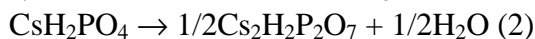


Figure 3.47 : Mécanisme de formation de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ à partir du mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

Une subdivision en deux parties a été effectuée afin de faciliter la compréhension : la première concerne la formation de CsCaPO_4 (I) et la seconde est relative à celle de la monazite, NdPO_4 (II).

La première émission gazeuse est observée à 80°C . Elle correspond vraisemblablement à l'eau adsorbée en surface de l'échantillon. Les trois autres départs d'eau à 220 (1), 300 (2) et 420°C (3) pourraient être interprétés par les réactions :

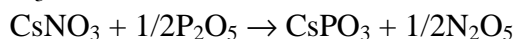


Les équations (2) et (2') ont été volontairement regroupées car lors de l'étude de la conversion $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{CsPO}_3$ à 300°C , la phase $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ n'a jamais pu être isolée indépendamment des deux autres (cf. § 2.2.2.1).

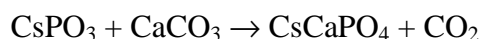
Si l'équation (1) peut rendre compte du départ d'oxydes d'azote, issus de la décomposition de N_2O_5 à 220°C , les autres départs à 420 , 560 et au-dessus de 980°C doivent être traduits par d'autres réactions. En particulier, à partir de 580°C , CsNO_3 n'est plus stable. Ceci implique que le départ d'oxydes d'azote à 980°C est dû à une autre phase. Certains ions nitrates auraient ainsi pu être piégés dans les canaux de la rhabdophane ou ségrégués dans une phase accessoire. Ceux-ci seraient ensuite libérés en température ce qui expliquerait par ailleurs la bande de vibration infrarouge à 1384 cm^{-1} , attribuée à NO_3^- , qui a parfois été observée pour les rhabdophanes synthétisées à partir de nitrate de césium. Les départs à 420 et 560°C ne peuvent s'expliquer, quant à eux, qu'à la condition d'admettre que seule une fraction de la quantité disponible en $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ réagit selon l'équation (1). La fraction restante est alors décomposée en une phase liquide acide et les produits ainsi formés réagissent directement avec CsNO_3 pour des températures supérieures à 220°C . Dans l'hypothèse où l'on forme P_2O_5 après dégradation thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, l'équation globale de décomposition s'écrit :



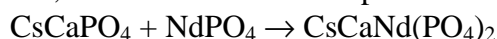
Puis, par réaction avec CsNO_3 :



Le départ à 700°C du dioxyde de carbone met en évidence une réaction de la calcite (CaCO_3) qui peut se traduire par l'équation bilan :



Finalement au-dessus de 800°C, la formation de rhabdophane correspond à la réaction :



Cette dernière équation met en lumière que les deux phases secondaires précédemment caractérisées dans les agglomérats par microscopie électronique à balayage (Me^1CaPO_4 et NdPO_4) peuvent être considérées comme des intermédiaires de la rhabdophane. Leur détection dans le milieu serait donc le signe d'une réaction incomplète.

Bon nombre des phénomènes décrits ci-dessus se recouvrent en température (tableau 3.11). Aussi, la courbe thermogravimétrique de la réaction (figure 3.6), met en évidence une perte de masse graduelle et continue entre 180 et 800°C. La caractérisation de chaque étape prise isolément ne peut donc être envisagée. En conséquence, pour ce domaine de températures, le mécanisme de la figure 3.47 reste une proposition d'interprétation. Il est néanmoins cohérent avec l'ensemble des observations réalisées.

Afin de démontrer que la rhabdophane peut être formée à partir de NdPO_4 et CsCaPO_4 , la réactivité d'un mélange équimolaire de ces deux composés a été étudiée. La figure 3.48 montre l'allure du diagramme ATD/ATG obtenu. CsCaPO_4 a été synthétisé en calcinant un mélange (CsH_2PO_4 , CaCO_3) à 1000°C pendant 6 heures et NdPO_4 par calcination à 1400°C pendant 6 heures d'un mélange ($1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).

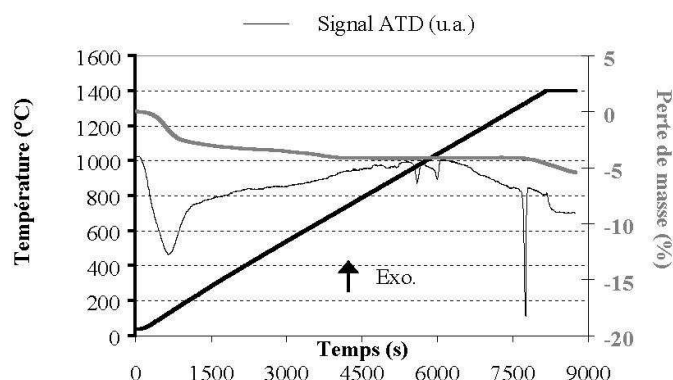


Figure 3.48 : ATD/ATG du mélange (NdPO_4 , CsCaPO_4)

Un premier pic endothermique large est visualisé à 129°C et traduit un départ d'eau adsorbée sur l'échantillon qui équivaut à environ 4% en masse de la prise d'essai. Cette perte est due au caractère hygroscopique de CsCaPO_4 . Trois autres pics endothermiques sont également identifiés à 968, 1034 et 1324°C. Le premier à 968°C pourrait correspondre au même événement que celui situé à 925°C sur la courbe thermodifférentielle de la synthèse de CsCaPO_4 et présentée sur la figure 3.33. Le décalage en température pourrait s'expliquer alors par une modification de composition due à une réaction avec la monazite. Il serait donc caractéristique de la persistance de la phase CsCaPO_4 pour cette température. Les deux derniers pics en revanche ne sont pas visibles sur les thermogrammes de CsCaPO_4 et de NdPO_4 . Toutefois, on remarque qu'ils apparaissent déjà sur la courbe thermodifférentielle de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ après synthèse à 900°C pendant 3 heures (figure 3.7). Afin de conclure quant à la formation de rhabdophane, le mélange (CsCaPO_4 , NdPO_4) a donc été calciné à différentes températures puis caractérisé par diffraction des rayons X. La figure 3.49 présente ce résultat.

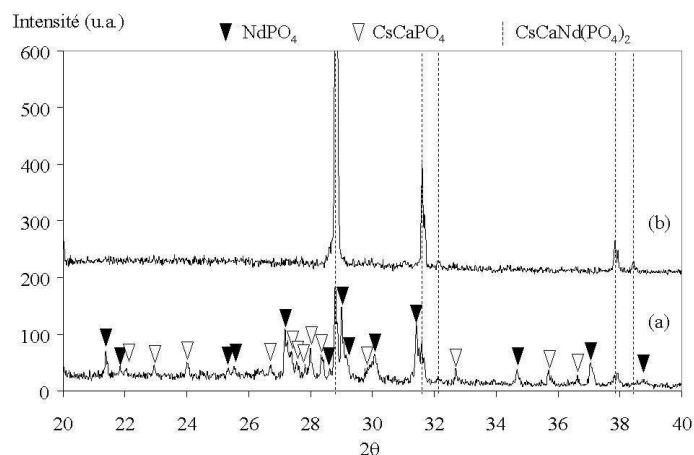


Figure 3.49 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'évolution thermique du mélange (NdPO_4 , CsCaPO_4) : 900°C -6h (a), 1100°C -6h (b)

Cette analyse confirme la présence effective de rhabdophane dès 900°C (diagramme (a) de la figure 3.49). CsCaPO_4 et NdPO_4 constituent donc bien des intermédiaires pour la synthèse de ce composé.

Conclusion

En accord avec les caractérisations précédentes, un mécanisme en deux étapes a été proposé pour expliquer la formation de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ à partir des nitrates, carbonates et oxydes des différents cations (cf. figure 3.47). Ainsi, une réaction initiale entre $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et CsNO_3 conduit à un métaphosphate de césium, CsPO_3 , qui réagit par la suite avec CaCO_3 autour de 700°C . Il en résulte un premier intermédiaire de la réaction : CsCaPO_4 . D'autre part, Nd_2O_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sont consommés lors de la synthèse du second intermédiaire : NdPO_4 . Finalement, au dessus de 800°C , NdPO_4 et CsCaPO_4 réagissent pour former la rhabdophane. Cette réaction a été confirmée par une étude de la synthèse directe de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ à partir de NdPO_4 et CsCaPO_4 .

3 Comportement au frittage et durabilité chimique d'une rhabdophane de formule $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$: premiers résultats

3.1 Comportement au frittage

La poudre utilisée est issue de la calcination à 1000°C pendant 18 heures d'un mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Le matériau pulvérulent a été broyé pendant une heure par attrition dans de l'éthanol avec des billes de zircone yttrifiée haute pureté de 1 et 2 mm de diamètre en quantités pondérales égales. Une pale rotative et une jarre de contenance 570 cm^3 en Nylon 6-6 ont été utilisées. Le taux de charge masse de billes/masse de poudre a

été fixé à 9/1 pour une masse de poudre d'environ 100g ; la vitesse de rotation de la pale a été réglée à 450 tr/min.

La surface spécifique après broyage a été mesurée par la méthode BET à l'azote. Elle équivaut à 1,92 m²/g contre moins de 0,10 m²/g avant broyage. Un cru correspondant à une pastille de 10 mm de diamètre a été réalisé par pressage uniaxial à froid sous 100 MPa puis analysé par dilatométrie. La figure 3.50 représente la courbe de retrait obtenue.

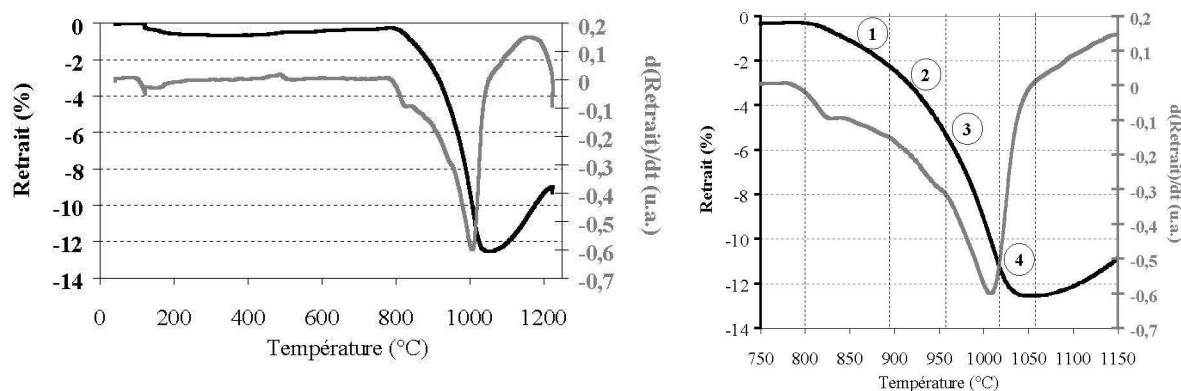


Figure 3.50 : Courbe de retrait en température pour une rhabdophane calcinée à 1000°C-18h à partir d'un mélange (CsNO₃, CaCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄) et broyée par attrition

Le retrait débute à environ 800°C. La densification du matériau se poursuit alors en suivant plusieurs étapes. La première correspond au domaine de température 800-890°C, puis on observe un premier accroissement de la vitesse de retrait pour des températures comprises entre 890 et 960°C. Ce phénomène se traduit par un épaulement de la dérivée première par rapport au temps pour la zone considérée. Après 960°C, on met en évidence un second accroissement de pente qui se poursuit jusqu'à 1020°C puis un ralentissement est observé jusqu'à 1064°C. Au delà de 1064°C, on constate finalement la dédensification de la pastille.

Le premier domaine correspond au début du frittage du matériau : c'est un frittage en phase solide. Le second domaine est concomitant avec la fusion de CsCaPO₄ qui a été par ailleurs identifiée comme phase secondaire dans la poudre de départ. La fusion de ce composé avait en effet été proposée à 925°C et se matérialisait par un pic endothermique sur la courbe thermodifférentielle de la figure 3.33. Le troisième domaine traduirait donc la poursuite du frittage en présence d'une phase liquide. La dédensification observée au delà de 1064°C pourrait finalement correspondre au début de la décomposition de CsCaPO₄ au-dessus de 1100°C. En conséquence, la température de frittage a été fixée à une valeur inférieure, en l'occurrence 1000°C, et la durée de frittage arbitrairement choisie à 6 heures.

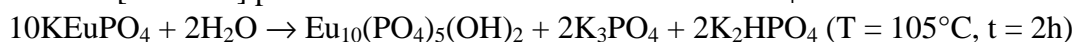
Après frittage, la densité d'une pastille témoin a ainsi été mesurée par évaluation géométrique et pycnométrie à hélium. La densité a été ramenée à la densité théorique de la poudre initiale, mesurée par pycnométrie (l'influence de l'évolution éventuelle de composition de la poudre initiale au cours du frittage sur la densité a été considérée comme négligeable). Le taux de densification géométrique apparent atteint ainsi 93% contre plus de 99% par rapport à la densité pycnométrique. La porosité est donc essentiellement fermée et la surface géométrique assimilée en première approche à la surface accessible à un fluide. La caractérisation par diffraction des rayons X ne montre pas d'évolution par rapport à la poudre initiale. Cependant, on ne peut exclure la présence résiduelle de monazite et de CsCaPO₄. En effet, en raison du caractère partiellement amorphe de CsCaPO₄ et du recouvrement des raies principales de diffraction de la monazite avec celles de la rhabdophane, il est difficile de mettre en évidence ces composés par cette technique.

3.2 Altérabilité d'une pastille frittée

3.2.1 A partir d'une poudre de départ non lavée

Une pastille de 20 mm de diamètre densifiée par frittage naturel dans les conditions précédemment décrites a été soumise à un test de lixiviation en soxhlet. Au bout d'une semaine, la pastille s'est complètement disloquée dans la nacelle.

Or, la caractérisation de la poudre de départ avait montré que le milieu réactionnel était constitué majoritairement de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, CsCaPO_4 et NdPO_4 . Si NdPO_4 est réputé pour être relativement inerte en conditions d'altération (cf. Partie I), il est difficile de préjuger du comportement de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ et CsCaPO_4 . Cependant, certains éléments permettent d'extrapoler ces propriétés. Ainsi, le test de lixiviation effectué pour la composition Ca-Brith10 lors de l'étude de l'incorporation du césium dans les apatites avait montré la persistance de rhabdophane au terme de 30 jours à 100°C (cf. Partie II). En revanche, la littérature nous apprend que les phases du type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{PO}_4$ sont rapidement hydrolysées en température en une hydroxyapatite de formule $\text{Me}^{\text{II}}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. L'équation bilan proposée par WU et al. [WU 92b] pour cette réaction dans le cas de KEuPO_4 s'écrit :



Un comportement similaire avait d'ailleurs pu être proposé pour CsCaPO_4 lors de la caractérisation des expériences de lavage par RMN décrites dans le paragraphe 2.2.2 au cours desquelles on mettait en évidence la disparition progressive de CsCaPO_4 avec l'augmentation du temps de lavage. Les phases $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{PO}_4$ sont donc peu pérennes en conditions d'altération et le délitage de la pastille est finalement attribué à la dissolution préférentielle de résidus de CsCaPO_4 . Or, la proportion relative $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2/\text{CsCaPO}_4$ n'est pas accessible. Afin de quantifier la fraction en CsCaPO_4 , la poudre de départ a été lavée. Puis, une pastille a été frittée pour étudier son comportement en lixiviation.

3.2.2 A partir d'une poudre de départ lavée

3.2.2.1 Lavage de la poudre et caractérisation

La poudre obtenue par calcination à 1000°C pendant 18 heures à partir d'un mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) et broyée par attrition a été lavée dans de l'eau distillée pendant 1/2 heure à température ambiante. Compte tenu de la masse de poudre lavée (12,0308 g), de sa surface spécifique (1,92 m²/g), du volume d'eau (200 mL), le rapport S/V, où S représente la surface exposée et V le volume de solution, est de 1155 cm⁻¹. Après filtration, la solution a été analysée par ICP/AES pour le calcium et par ICP/MS pour le césium, le néodyme et le phosphore. L'analyse chimique totale du solide sain et du solide lavé a également été réalisée (dosage effectué par ICP/AES au CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement, UMR 6635, Aix-en-Provence)). Le tableau 3.12 rassemble ces résultats.

	Cs	Ca	Nd	P
Composition théorique	26,21	7,90	28,44	12,20
Solide sain (%)*	24,47	8,52	26,72	11,88
Solide lavé (%)*	20,40	7,90	30,36	10,90
Fraction lixiviée (mg/L)	3290	1,57	0	280
[% dissous]	[22,35]	[0,03]	[0]	[3,92]
Perte de masse globale	9,88%			

Remarque : Des ions nitrates ont également été détectés en faibles quantités en solution accréditant la persistance de résidus nitreux. Leur contribution a été négligée.

* : pourcentage massique (le complément à 100% est constitué par de l'oxygène)

Tableau 3.12 : Lavage de la poudre de rhabdophane broyée

On constate un relatif bon accord entre la composition théorique correspondant à la formule nominale $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ et les valeurs déterminées pour le solide sain. Cependant, quelques écarts sont observés. Le plus faible pourcentage en césium et phosphore par rapport aux valeurs théoriques implique un début de conversion $\text{CsCaPO}_4/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ qui se traduit par une diminution des pourcentages massiques en ces éléments (cf. § 2.2.3). La durée de calcination prolongée à 1000°C (18 heures) est supposée être à l'origine de cette conversion. En conséquence, les pourcentages en néodyme et en calcium s'en trouvent artificiellement accrus. La présence de nitrates en solution est en accord avec les observations précédentes (IR, ATD/ATG/SM) et indique un caractère labile de ces derniers.

Le phosphore, le calcium et le néodyme, qui sont susceptibles de précipiter en solution sous la forme d'hydroxyapatite ou de monazite, n'ont pas été retenus comme traceurs de l'altération des phases rapidement hydrolysées au cours du lavage. A cet égard, seul le césium apparaît donc comme pertinent pour interpréter les effets de ce traitement.

Dans l'hypothèse où l'on admet que l'intégralité du césium retrouvé en solution provient de l'hydrolyse de la phase CsCaPO_4 , ce qui est acceptable compte tenu du faible temps d'immersion, cette analyse permet de remonter à la composition initiale de la poudre. Celle-ci s'établit donc comme suit : 9,5199 g de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ pour 1,3266 g de CsCaPO_4 et 1,1843 g de NdPO_4 . Ces proportions tiennent compte du fait que les nombres de moles en CsCaPO_4 et en NdPO_4 sont égaux en vertu du mécanisme de formation proposé pour $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (cf. § 2.4). Ainsi le rendement massique de la réaction de synthèse s'élève seulement à 79%. Cette valeur représente une borne supérieure car il n'est pas acquis que l'intégralité de la phase CsCaPO_4 ait été hydrolysée en $\frac{1}{2}$ heure dans les conditions décrites ci-dessus. Pour une rhabdophane de composition $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$, la caractérisation par RMN du phosphore avait ainsi montrée qu'au terme de $\frac{1}{2}$ heure de lavage il subsistait toujours des traces de CsCaPO_4 .

La poudre, une fois lavée a été à nouveau caractérisée par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et ATD/ATG. Le frittabilité d'un cru obtenu par pressage sous 100 MPa a également été analysée par dilatométrie. Ces résultats sont rassemblés sur les figures 3.51 à 3.54.

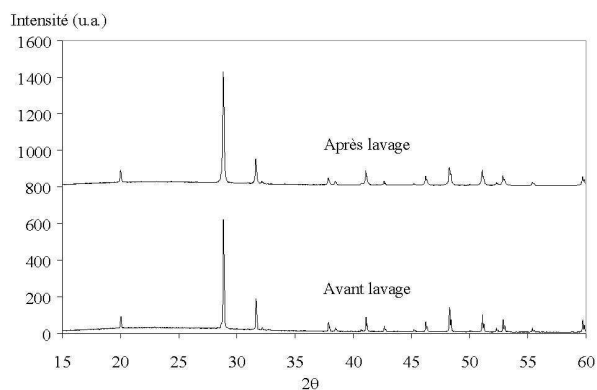


Figure 3.51 : DRX de la poudre avant et après lavage

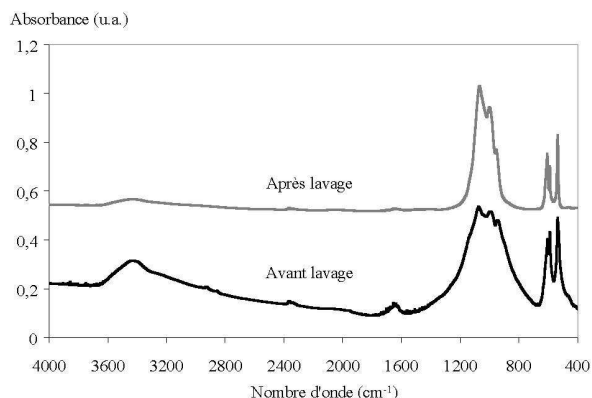


Figure 3.52 : IR de la poudre avant et après lavage

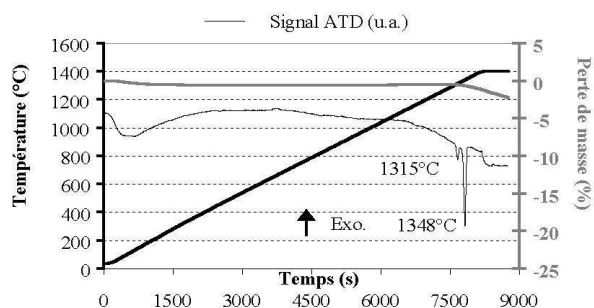


Figure 3.53 : ATD/ATG de la poudre après lavage

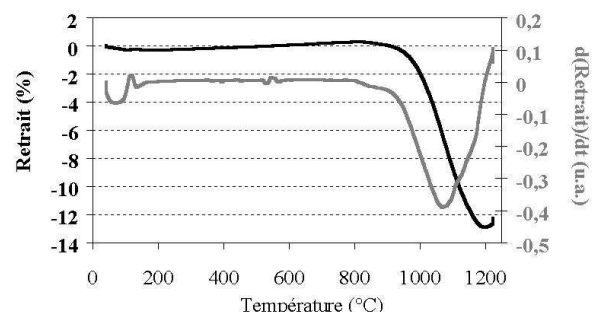


Figure 3.54 : Courbe dilatométrique d'une pastille obtenue à partir de poudre lavée (100 MPa)

On n'observe aucune évolution des diagrammes de diffraction X avant et après lavage. Ceci indique que l'édifice cristallin a été préservé au cours du traitement. En revanche, les spectres infrarouges montrent une meilleure définition des bandes de vibration ν_3 des groupements phosphates, PO_4^{3-} , dans la région $1200\text{-}850\text{ cm}^{-1}$. Ce phénomène a été interprété par l'élimination d'une partie de la fraction mal cristallisée correspondant à CsCaPO_4 au cours du lavage. On explique de la même façon l'intensité plus faible de la bande à 478 cm^{-1} correspondant au mode de vibration ν_2 . L'analyse par ATD/ATG du matériau pulvérulent lavé met en évidence l'émergence d'un nouveau phénomène endothermique à 1315°C qui coïncide avec le début des pertes de masse par volatilisation. Celui-ci pourrait être imputable à une phase formée par précipitation pendant le lavage. Il pourrait s'agir d'un phosphate de calcium mal cristallisé comme une hydroxyapatite qui a déjà été observée par RMN pour des rhabdophanes de composition $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ lavées 24 heures (cf. § 2.2.2). En revanche, la disparition du pic endothermique à 1034°C (figure 3.7) pourrait s'interpréter comme l'hydrolyse d'une phase accessoire soluble.

Le comportement à l'altération du matériau lavé pendant $\frac{1}{2}$ heure a été étudié sur une pastille de 20 mm de diamètre frittée à 1050°C pendant 3 heures. La température de frittage a été déterminée par dilatométrie. La courbe de retrait en température est présentée sur la figure 3.54. Le début du frittage apparaît à 845°C et l'on remarque que pour le domaine de températures $890\text{-}960^\circ\text{C}$, l'épaule de la courbe dérivée (figure 3.50) correspondant à la

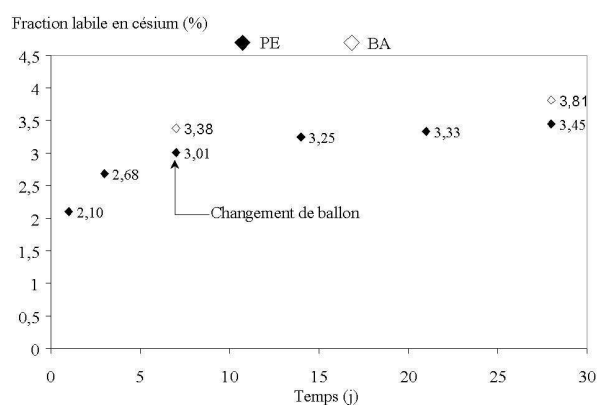
fusion de CsCaPO_4 n'est plus visible. Ceci confirme l'élimination d'une fraction importante de cette phase au cours du lavage. La vitesse maximale du retrait correspond alors à 1080°C au lieu de 1011°C avant lavage ce qui traduit la disparition de l'effet de fondant dû à CsCaPO_4 . La présence d'un épaulement sur la courbe dérivée au delà de 1164°C pourrait être attribué, quant à lui, à la contribution des phases précipitées. Après frittage, la pastille présente un taux de densification apparent de 85,8%. Cette valeur est donnée par le rapport entre la densité géométrique de la pastille et la densité de la poudre lavée mesurée par pycnométrie à hélium. Cette valeur indique la présence d'une porosité ouverte importante.

3.2.2.2 Altérabilité d'un monolithe obtenu à partir d'une poudre lavée

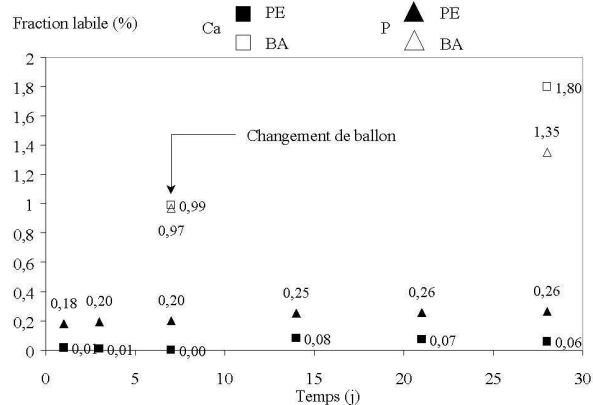
L'altérabilité du monolithe obtenu à partir d'une poudre lavée a été quantifiée à l'aide d'un test en soxhlet (cf. annexe 1 pour description du protocole). Afin de s'affranchir de la contribution de résidus de CsCaPO_4 et d'autres phases rapidement solubles, un changement de ballon a été effectué au terme de 7 jours d'exposition à 100°C . Ce changement correspond à une remise à zéro des concentrations libérées avant le démarrage d'une nouvelle séquence. A cette date, le système est donc essentiellement constitué par $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ et NdPO_4 . La quantité de césium libéré en solution permet alors de ne quantifier que le comportement intrinsèque de la rhabdophane.

A la fin de l'expérience, un délitage de la pastille a été observé. Celui-ci a été interprété par la solubilisation de traces de CsCaPO_4 au cours de la première séquence. Un lavage trop court ne permet pas une élimination complète de cette phase.

La figure 3.55 présente finalement l'évolution au cours du temps de la quantité de césium libéré (dosé par absorption atomique) normée par rapport à la composition du monolithe non altéré (comparable à celle donnée pour la poudre lavée dans le tableau 3.12). La figure 3.56 représente le même type d'évolution pour le calcium (dosé par absorption atomique) et le phosphore (dosé par ICP/MS).



PE : à partir des prélèvements ; BA : après reprise acide des ballons



PE : à partir des prélèvements ; BA : après reprise acide des ballons

Figure 3.55 : Evolution de la fraction de césium solubilisée en mode soxhlet pour un monolithe obtenu à partir d'une poudre lavée

Figure 3.56 : Evolution de la fraction de calcium et de phosphore solubilisée en mode soxhlet pour un monolithe obtenu à partir

d'une poudre lavée

Remarque : En raison d'une teneur très faible, proche de la limite de détection, dans les prélèvements, le comportement du néodyme n'est pas représenté. Sa quantité dans le solide sera considérée par la suite comme invariante. Les valeurs des fractions labiles ont été cumulées sur les deux séquences.

Si l'on fait abstraction des points correspondants au premier ballon qui sont entachés de l'incertitude sur la contribution de CsCaPO_4 , on constate que le césium est préférentiellement dissout suivi par le calcium et le phosphore. Pour le calcium, on observe par ailleurs un comportement singulier. En effet, pour la deuxième séquence, sa concentration diminue au cours du temps ce qui indique vraisemblablement une précipitation de l'élément dans le ballon. Parallèlement, on observe pour chaque séquence un ralentissement du relâchement en phosphore au bout de sept jours qui pourrait également traduire la précipitation d'une phase contenant cet élément.

Les deux ballons ont été repris à l'acide nitrique de façon à doser la quantité en césium, calcium et phosphore présents. Si on ajoute les quantités ponctionnées au cours des différents prélèvements de la séquence, les valeurs doivent, en toute rigueur, coïncider avec celles du dernier prélèvement avant changement ou arrêt. Le tableau 3.13 donne les résultats issus de cette analyse et les comparent donc au dernier prélèvement de chaque séquence (prélèvement à 7 jours pour le premier ballon et à 21 jours pour le second).

Fraction labile recalculée (%)		Cs	P	Ca
A partir du dernier prélèvement	7 j	3,01	0,20	0,00
	21 j	0,44	0,06	0,06
A partir du ballon (tient compte des quantités ponctionnées au cours des prélèvements)	7 j	3,38	0,97	0,99
	21 j	0,43	0,38	0,81

Tableau 3.13 : Reprise acide des ballons

Les écarts constatés peuvent s'expliquer par le passage de particules de monolithe de la nacelle vers le ballon ou par la présence d'une phase néoformée dans celui-ci. Ces particules ou cette phase sont ensuite solubilisées par l'ajout d'acide et engendrent l'accroissement observé par rapport à la teneur dans le dernier prélèvement. Pour des particules de monolithe, ce phénomène doit être observé pour tous les éléments (dissolution de tous les éléments de la matrice). Or, pour la deuxième séquence, aux erreurs d'analyse près, le césium ne suit pas cette évolution et on observe un bon accord avec la quantité retrouvée dans le prélèvement. On peut donc exclure cette hypothèse pour cette configuration et en conclure qu'il y a précipitation dans le ballon d'une phase contenant uniquement du calcium et du phosphore.

La fraction de césium libéré en deux semaines au cours de la deuxième séquence représente 0,44% de la fraction initiale dans le monolithe ce qui semble dénoter un bon comportement intrinsèque de la rhabdophane. En raison du changement de surface au cours du traitement, une vitesse d'altération du matériau ne peut toutefois être calculée sur la base de la surface géométrique initiale. De plus en raison du faible taux de densification atteint ($\tau < 92\%$), l'approximation selon laquelle cette surface est assimilable à la surface accessible au fluide est discutable.

Néanmoins, afin d'obtenir un ordre de grandeur de cette vitesse, la surface spécifique de la fraction pulvérulente consécutive au délitage de la pastille et récupérée en fond de nacelle après altération a été mesurée par BET à l'azote. Cette surface équivaut à $9400 \text{ cm}^2/\text{g}$. Ainsi, si on norme les pertes de masse basées sur le relâchement en césium pour une telle surface et

pour le deuxième ballon on aboutit à une vitesse de $3,5 \cdot 10^{-4}$ g/(m².j). Cette valeur, bien que ne représentant qu'une borne inférieure de la vitesse effective, permet cependant de valider la résistance à l'altération de la rhabdophane. Elle repose sur l'assimilation de surface réactive (poudre + fragments de monolithe intègres) à la surface BET développée par la poudre multipliée par la masse initiale du monolithe ce qui constitue une approximation majorante de cette valeur. L'élaboration d'un matériau de référence, satisfaisant au cahier des charges d'une matrice de conditionnement, nécessitera de définir une stratégie d'élimination des phases rapidement solubles. Ces essais seront détaillés dans le dernier chapitre.

Après lixiviation, la fraction pulvérulente a été caractérisée par diffraction des rayons X (figure 3.57). Cette analyse permet de confirmer la présence majoritaire de rhabdophane associée à quelques traces de Ca₉Nd(PO₄)₇.

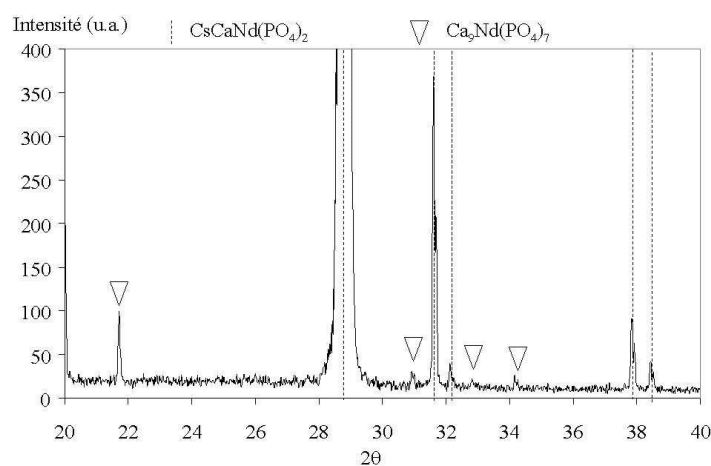


Figure 3.57 : DRX de la fraction pulvérulente après lixiviation

On note sur ce diffractogramme l'existence d'une direction préférentielle de diffraction pour Ca₉Nd(PO₄)₇ correspondant au plan (024) ($2\theta = 27,774^\circ$; $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$) qui a été retrouvée également pour le plan (012) ($2\theta = 10,883^\circ$; $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$). Celle-ci peut être due soit à la préparation de l'échantillon soit à l'existence d'une direction préférentielle de cristallisation.

Conclusion

L'étude du frittage d'une poudre broyée par attrition correspondant à la composition CsCaNd(PO₄)₂, initialement obtenue par calcination à 1000°C pendant 18 heures d'un mélange (CsNO₃, CaCO₃, 1/2Nd₂O₃, 2(NH₄)₂HPO₄), a révélé plusieurs régimes de densification. En particulier, la fusion de CsCaPO₄, phase accessoire du matériau, autour de 925°C crée une phase liquide qui induit une augmentation de la vitesse de frittage. Une pastille densifiée à 93% a ainsi été obtenue par calcination à 1000°C pendant 6 heures. Cependant, la présence de résidus de CsCaPO₄ dans le matériau s'avère par ailleurs pénalisante pour la durabilité de la matrice. En effet, l'hydrolyse rapide de cette phase est responsable d'une instabilité mécanique et de la lixiviation d'une fraction importante du césium. Un peu plus de 22% est ainsi entraîné par lavage pendant ½ heure à température ambiante. Or, rien ne garantit que ce traitement ait permis l'hydrolyse totale de CsCaPO₄. En conséquence, le rendement massique en rhabdophane de la réaction est inférieur à 79%. Néanmoins, la mesure de la vitesse d'altération intrinsèque de CsCaNd(PO₄)₂, basée sur le relâchement en césium, pour un matériau lavé ½ heure a permis d'obtenir une borne inférieure

qui s'établit à $3,5 \cdot 10^{-4}$ g/(m².j). Ceci constitue une valeur acceptable vis à vis du cahier des charges de la matrice.

4 Bilan

Différentes rhabdophanes au césium ont été synthétisées avec succès par voie sèche par calcination des nitrates, carbonates et oxydes des différents cations. La présence de phases secondaires dont la nature restait indéterminée sur la base des premières caractérisations a nécessité une investigation plus poussée des réactions mises en jeu. L'étude de la réactivité des mélanges initiaux a ainsi permis de proposer un mécanisme de formation pour CsCaNd(PO₄)₂, CsCaLa(PO₄)₂ et KCaNd(PO₄)₂. Deux phases secondaires principales ont également été identifiées : Me^ICaPO₄ (Me^I = K, Cs), phosphate mixte de calcium et d'alcalin non durable et Me^{III}PO₄ (Me^{III} = Nd, La), phosphate de terre rare de structure monazite. Ces phases secondaires constituent des intermédiaires pour la formation de la rhabdophane.

On aboutit de fait à une conclusion contrastée. En effet, si la rhabdophane présente des propriétés intéressantes en termes de stabilité thermique (supérieure à 1000°C) et de durabilité chimique (borne inférieure à $3,5 \cdot 10^{-4}$ g/(m².j)), le comportement des intermédiaires est plus difficilement extrapolable. Les études menées par ailleurs sur les propriétés de durabilité de la monazite, Me^{III}PO₄, montrent que la présence de cette phase ne compromet pas la pérennité du matériau. En revanche, les composés du type Me^ICaPO₄ incorporent une fraction importante d'alcalins (supérieure à 22% pour CsCaNd(PO₄)₂) et ne sont pas stables en conditions d'altération. Or, pour valider les rhabdophanes comme matrices potentielles de conditionnement du césium, un rendement optimal est nécessaire. Dans des conditions standard de calcination (1000°C-18h), en effet, le rendement massique est inférieur à 79% dans le cas de CsCaNd(PO₄)₂. L'optimisation du procédé en terme de formulation initiale et de conditions opératoires a donc été entreprise. C'est l'objet du dernier chapitre de ce mémoire.

Chapitre 10 : Vers une formulation de référence pour le conditionnement du césium. Essais d'optimisation du protocole de synthèse.

Le chapitre précédent a permis d'acquérir les premières données sur la caractérisation des rhabdophanes tant au niveau de leur synthèse que de leurs propriétés. Afin d'établir une formulation de référence qui tienne compte à la fois du pouvoir thermogène du césium (diminution de la teneur pondérale en césium à 10%) et de la présence possible d'impuretés alcalines dans le déchet, la substitution d'une partie du césium par un autre alcalin, en l'occurrence du potassium, a été envisagée au cours de l'étude de la solution solide du type $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,33$). Le comportement au frittage et les propriétés en conditions d'altération de ce matériau ont été caractérisés pour définir les paramètres ayant une influence sur le rendement de synthèse.

1 Etude de la solution solide $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,33$)

L'équation bilan de synthèse s'écrit :



Le césium radioactif étant un élément thermogène, sa teneur pondérale dans le matériau final ne doit pas excéder 10% [BER 99] [BER 00]. C'est la raison pour laquelle des valeurs de x comprises entre 0 et 0,33 ont été retenues. Le tableau 3.14 liste les différents points étudiés.

Valeur de x	Masse molaire (g/mol)	Pourcentage massique en césium	Abréviation
0	413,36	0	R0
0,08	420,86	2,5	R2
0,16	428,37	5	R5
0,25	436,81	7,5	R7
0,33	444,32	10	R10
1	507,17	26,1	R26

Tableau 3.14 : Compositions étudiées dans la solution solide $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$

La première étape a consisté en la démonstration de l'existence d'une telle solution solide.

1.1 Etude ATG

Les mélanges initiaux de réactifs ont été analysés par ATG pour déterminer la fenêtre thermique de calcination suivant le même principe que celui décrit dans le chapitre précédent (Partie III, chapitre 9, § 1.1). Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 3.15. Les pertes de masse présentées tiennent compte de la décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ au cours du séchage à l'étuve à 100°C des mélanges initiaux.

Formulation	$\Delta M_{\text{th.}}$ (%)	$\Delta M_{\text{exp.}}$ (%)	T_{min} (°C)	T_{max} (°C)
R0	31,04	30,90	770	> 1500
R2	30,65	30,69	810	1133
R5	30,27	30,21	807	1150
R7	29,87	29,82	783	1186
R10	29,51	29,53	790	1170
R26	26,84	26,71	745	1222

$\Delta M_{\text{th.}}$ (%) : perte de masse théorique ; $\Delta M_{\text{exp.}}$ (%) : perte de masse expérimentale ; T_{min} (°C) : température minimale de calcination (fin des départs gazeux) ; T_{max} (°C) : température maximale de calcination (correspond à une perte de masse associée au départ d'éléments volatils à haute température)

Tableau 3.15 : Analyse thermogravimétrique des réactions de synthèse des rhabdophanes de la solution solide $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$

Cette caractérisation met en évidence un très bon accord entre les pertes de masse observées et celles, théoriques, déduites des équations bilans de synthèse. Ceci indique qu'il n'y a pas eu de volatilisation et que la stœchiométrie initiale a été conservée. D'une manière générale, on observe également que la stabilité thermique apparente des composés mixtes est inférieure à celle des deux pôles de la solution solide tout en restant supérieure à 1100°C. La tenue thermique de ces matériaux semble donc satisfaire au cahier des charges imposé par le pouvoir thermogène du césium.

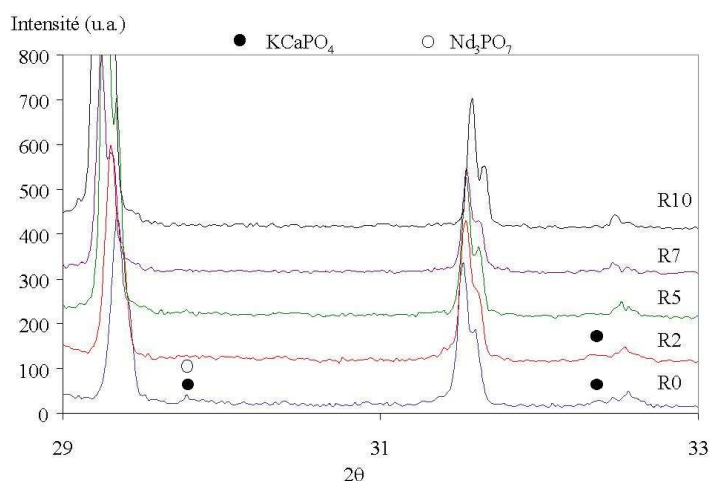
Les mélanges correspondants aux différentes compositions ont ensuite été calcinés à 1000°C pendant 18 heures puis, ont été caractérisés par diffraction des rayons X et observés au microscope électronique à balayage.

1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Le tableau 3.16 présente l'identification des phases à partir des diffractogrammes obtenus (figure 3.58) ainsi que les paramètres de maille des rhabdophanes synthétisés (maille hexagonale).

Formulation	Identification	a (en Å) ($\pm 0,002$)	c (en Å) ($\pm 0,002$)
R0	Rhabdophane + traces de KCaPO_4 et NdPO_4 et/ou Nd_3PO_7	7,020	6,409
R2	Rhabdophane + traces de KCaPO_4 et NdPO_4	7,030	6,404
R5	Rhabdophane	7,038	6,401
R7	Rhabdophane	7,045	6,398
R10	Rhabdophane	7,050	6,392
R26	Rhabdophane	7,145	6,354

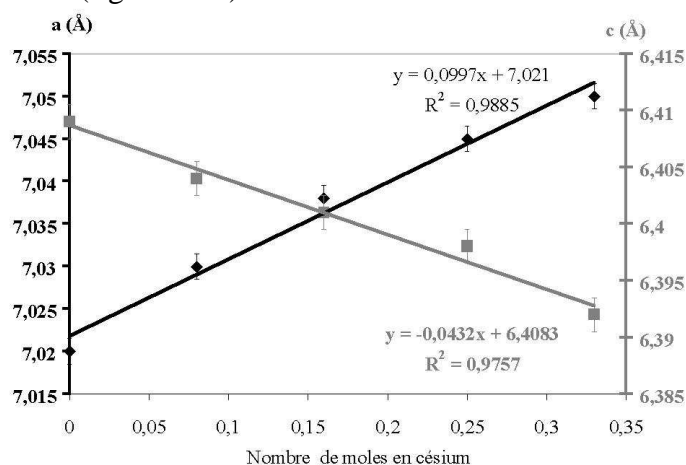
Tableau 3.16 : Analyse par diffraction des rayons X de la solution solide $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$



Remarque : le dédoublement des raies en deux contributions dont la seconde a la moitié de l'intensité de la première est dû à la contribution de la raie $\text{K}\alpha_2$ de l'anticathode de cuivre.

Figure 3.58 : Evolution des diagrammes de diffraction X en fonction de la formulation

La phase majoritairement détectée est la rhabdophane. On met en évidence pour ce composé une loi d'évolution linéaire des paramètres de maille a et c en fonction du taux théorique d'incorporation en césium (figure 3.59).



Remarque : en raison de l'absence de points pour $0,33 < x < 1$, le pôle $x = 1$ n'est pas pris en compte dans cette régression.

Figure 3.59 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux d'insertion en césium

Etant donné qu'aucune ségrégation par rapport aux deux pôles $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ n'a été observée, cette évolution des paramètres de maille semble accréditer l'existence d'une solution solide $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$. L'augmentation du paramètre a et la diminution du paramètre c sont en accord avec une augmentation du rayon ionique moyen de Me^1 .

Afin de déterminer les taux d'incorporation réels en césium, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage et analysés par EDX.

1.3 Observation au microscope électronique à balayage, analyse EDX

Le tableau 3.17 rassemble les résultats de microanalyse par EDX pour les différentes compositions étudiées.

	Phase	K	Cs	Ca	Nd	P	O	Attribution
R0	1	0,98 (0,05)	-	0,96 (0,01)	0,07 (0,02)	0,98 (0,01)	4	KCaPO_4
	2	0,91 (0,04)	-	0,96 (0,04)	1,30 (0,08)	1,85 (0,05)	8	Rhabdophane
R2	1	1,01 (0,04)	0,01 (0,01)	1,00 (0,03)	0,03 (0,01)	0,97 (0,01)	4	KCaPO_4
	2	0,82 (0,08)	0,09 (0,01)	0,98 (0,14)	1,27 (0,12)	1,86 (0,04)	8	Rhabdophane
R5	1	1,03 (0,05)	0,04 (0,01)	1,02 (0,04)	0,06 (0,02)	0,95 (0,02)	4	KCaPO_4
	2	0,78 (0,06)	0,18 (0,01)	0,98 (0,07)	1,34 (0,08)	1,82 (0,04)	8	Rhabdophane
R7	1*	0,91	0,06	1,05	0,04	0,97	4	KCaPO_4
	2	0,70 (0,07)	0,24 (0,03)	0,96 (0,04)	1,30 (0,06)	1,85 (0,05)	8	Rhabdophane
	3	1,00 (0,04)	0,12 (0,04)	10,00 (0,13)	0,27 (0,08)	6,80 (0,08)	28	$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$
R10	1*	1,00	0,10	0,99	0,05	0,96	4	KCaPO_4
	2	0,68 (0,02)	0,34 (0,02)	0,99 (0,02)	1,29 (0,03)	1,83 (0,03)	8	Rhabdophane
	3**	2,20	0,50	23,29	0,75	13,57	59,69	?

Remarques :

- Les valeurs données entre parenthèses représentent les écarts types.
- Pour les phases indicées *, cette valeur n'est pas donnée car seul un grain de cette composition a été analysé.
- **: Cette phase ne correspond pas à un composé défini. Seuls les pourcentages atomiques sont présentés.

Tableau 3.17 : Formules structurales déduites de la microanalyse par EDX des rhabdophanes $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,33$)

Sur la base de ces données, on met en évidence l'incorporation simultanée du potassium et du césium dans la structure de la rhabdophane. L'existence d'une solution solide est donc démontrée.

Si les teneurs en potassium, césium et calcium pour des formules structurales normées pour 8 oxygènes sont proches des valeurs attendues, on constate un léger déficit en phosphore et un excès en néodyme. Cette observation peut s'expliquer par la présence à proximité de la surface des grains d'oxyde de néodyme libre quantifié dans la poire d'analyse. Selon cette hypothèse, la stœchiométrie du matériau s'écrit $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2.yNd_zO_w$ ou encore $K_{(1-x)}Cs_xCaNd_{(1+yz)}P_2O_{(8+yw)}$. Or, il est cristallographiquement impossible que la somme du nombre d'atomes de potassium et de césium dans la rhabdophane soit supérieure à 1 (cf. Partie III, chapitre 8, § 2). Ainsi, si on normalise les pourcentages atomiques ayant servi à établir les formules des rhabdophanes tels que la somme K + Cs soit égale à 1, on aboutit aux écritures :

- R0 : $KCa_{1,05}NdP_{2,03}O_8 \cdot Nd_{0,43}O_{0,78}$
- R2 : $K_{0,90}Cs_{0,10}Ca_{1,07}NdP_{2,05}O_8 \cdot Nd_{0,40}O_{0,80}$
- R5 : $K_{0,80}Cs_{0,19}Ca_{1,03}NdP_{1,90}O_8 \cdot Nd_{0,40}O_{0,38}$
- R7 : $K_{0,75}Cs_{0,25}Ca_{1,03}NdP_{1,97}O_8 \cdot Nd_{0,39}O_{0,55}$
- R10 : $K_{0,66}Cs_{0,34}Ca_{0,97}NdP_{1,79}O_{7,83} \cdot Nd_{0,26}$

Ainsi, à l'exception de R10 qui présente un déficit en phosphore et en oxygène pouvant s'expliquer par de moins bonnes conditions d'analyse, les observations précédentes sont compatibles avec la présence d'oxyde de néodyme à proximité des grains de rhabdophanes, signe d'une réaction incomplète. Le rapport Nd/O n'est cependant pas exactement égal à 2/3 ce qui peut s'interpréter par une moindre précision du dosage de l'oxygène par EDX ou par la présence d'éléments non dosés comme l'hydrogène (présence possible d'espèces du type NdO(OH)).

On remarque également la présence dans le matériau de phases secondaires du type $KCaPO_4$ et $Ca_{10}K(PO_4)_7$. La seconde provient de la décomposition thermique de la première (cf. Partie III, chapitre 9, § 2.2.3). Ainsi, l'observation de quantités croissantes en $Ca_{10}K(PO_4)_7$ lorsque le taux de césium dans $KCaPO_4$ augmente pourrait suggérer une stabilité thermique de $KCaPO_4$ inverse de la teneur en césium. La phase 3, dans le matériau de composition R10 (tableau 3.17), pourrait ainsi être une autre phase liée à la dégradation thermique.

On note par ailleurs, que ces analyses, menées sur des poudres, n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de phosphate de néodyme, pourtant détecté en diffraction des rayons X (compositions R0 et R2) et dont l'observation est rendue difficile en raison de la ségrégation au cœur des agglomérats.

Conclusion

Afin de prendre en compte le pouvoir thermogène du césium et la présence éventuelle d'impuretés alcalines dans le procédé de séparation, une solution solide du type $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$ a été étudiée pour des valeurs de "x" telles que $0 \leq x \leq 0,33$. Le suivi de la réaction de synthèse par ATG a ainsi montré que pour des températures inférieures à 1000°C aucune volatilisation n'était décelée. Le domaine apparent de stabilité thermique semble toutefois inférieur à celui des deux pôles purs ($CsCaNd(PO_4)_2$ et $KCaNd(PO_4)_2$). L'évolution linéaire des paramètres de maille en fonction de "x" (augmentation de "a" et diminution de "c") atteste de l'augmentation du rayon ionique moyen sur le site alcalin lorsque "x" croît. Cette observation a été confirmée par microanalyse EDX qui révèle l'incorporation simultanée de césium et de potassium dans les rhabdophanes synthétisées et ce dans le rapport attendu pour ces éléments. Cette caractérisation suggère également la présence d'oxyde de néodyme libre à proximité. Enfin, à ceci s'ajoute la présence de phases du type $NdPO_4$ et

KCaPO₄ (ou issue de la décomposition de cette dernière) qui permet de postuler un mécanisme de synthèse de la solution solide similaire à celui décrit pour les pôles CsCaNd(PO₄)₂ et KCaNd(PO₄)₂.

2 Essais d'optimisation des paramètres de synthèse

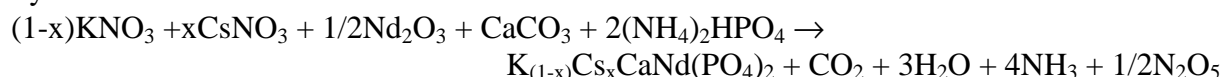
L'existence de la solution solide K_(1-x)Cs_xCaNd(PO₄)₂ (0 ≤ x ≤ 0,33) a été précédemment démontrée. Les essais d'optimisation des paramètres de synthèse vont maintenant être abordés. A cet effet, la composition R10, K_{0,67}Cs_{0,33}CaNd(PO₄)₂, qui correspond à un taux pondéral d'incorporation en césium de 10% a été retenue comme composition de référence. Cette formulation représente un compromis entre un taux de charge en déchet maximum pour réduire les volumes lors du stockage et les contraintes liées au pouvoir thermogène du césium radioactif. A titre comparatif, quelques données relatives à la composition CsCaNd(PO₄)₂ seront présentées.

2.1 Le choix des paramètres

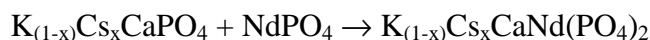
De façon à assurer un rendement optimum, les poudres ont subi plusieurs cycles de calcination avec broyage et pastillage intermédiaire. L'influence de ce traitement sera abordée en préliminaire à l'étude des autres paramètres pour lesquels cette méthodologie a été systématiquement mise en œuvre.

Le mécanisme de formation en température des rhabdophanes a été illustré dans le cas de CsCaNd(PO₄)₂ (cf. Partie III, chapitre 9, § 2.4). Il repose sur la réaction entre deux phosphates qui ont été identifiés comme NdPO₄ et CsCaPO₄. Or, on retrouve ce type de composé dans l'étude de la solution solide (cf. § 1.2 et 1.3). Un mécanisme de formation analogue à CsCaNd(PO₄)₂ a donc été postulé. A ce titre, deux équations bilans peuvent traduire la synthèse de la rhabdophane :

Synthèse R :



Synthèse D :



La pertinence du mode de synthèse sera donc également discutée (Suivant la même convention que dans le tableau 3.14, les composés issus du deuxième protocole (D) seront notés D10).

Au terme de cette première comparaison, l'influence d'un ajout volontaire d'aluminium pour le matériau D10 sera regardée. En effet, cet élément ayant été retrouvé dans la phase CsCaPO₄ pour de nombreux échantillons analysés par EDX (figure 3.22), son rôle sur la synthèse des rhabdophanes devait être précisé. De la même façon, l'influence d'un ajout de monazite (surstœchiométrie) a été caractérisée.

Finalement, dans l'objectif d'aboutir à une meilleure homogénéité des mélanges initiaux, une synthèse par calcination d'un "gel" obtenu par précipitation a été étudiée à titre exploratoire pour une composition du type CsCaNd(PO₄)₂. Ce protocole sera identifié par la suite par la lettre G.

La grille expérimentale de cette étude est illustrée dans le tableau 3.18.

x	Protocole de synthèse	Abréviation	Cycles de calcinations seuls	+ Ajout d'alumine	+ Ajout de monazite	Synthèse à partir de gel
0,33	R	R10	✓			
0,33	D	D10	✓	✓	✓	
1	R	R26	✓			
1	G	G26				✓

Tableau 3.18 : Paramètres étudiés

Les températures des cycles de calcination ont été fixées entre 900 et 1000°C pour limiter les phénomènes de volatilisation en alcalins dus à la conversion $\text{Me}^1\text{CaPO}_4/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Le broyage a été réalisé dans un broyeur centrifuge type S-1/2 (Retsch™). Le broyage est assuré par un mouvement planétaire des jarres en alumine d'une contenance de 250 mL. 30 à 40 g de poudre sont introduits en présence de 5 boulets en corindon fritté de 20 mm de diamètre avec environ 40 à 50 mL d'éthanol. La durée de broyage a été fixée à 1 heure et la vitesse à 200 tr/min. Les poudres ont ensuite été séchées à l'étuve à 100°C pour une durée minimale de 2 heures. Puis, elles ont été comprimées à froid en forme de pastilles de 20 mm de diamètre sous 100 MPa avant d'entamer un nouveau cycle de calcination.

La propriété jugée discriminante vis-à-vis du cahier des charges d'une matrice d'immobilisation du césium étant sa résistance à la corrosion aqueuse, l'altérabilité des matériaux frittés a été caractérisée. Cette analyse paramétrique doit ainsi permettre de dégager les facteurs les plus influents.

2.2 Cycles de calcination – broyage

2.2.1 Etude préliminaire

Les conditions opératoires sont constituées par la succession de calcinations à 900°C pendant 2 heures entrecoupées par un broyage des poudres suivi d'un pastillage pour améliorer les contacts entre les différents réactifs.

Suivant le même protocole que celui décrit pour estimer la fraction labile en césium due à l'hydrolyse de CsCaPO_4 dans le cas de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (Partie III, chapitre 9, § 3.2.2.1), la quantité libérée en solution au cours d'un lavage de la poudre a été mesurée par absorption atomique. 1 gramme de poudre a ainsi été prélevé au terme de différents cycles et lavé à température ambiante pendant une heure sous agitation dans de l'eau distillée. Le rapport S/V est systématiquement inférieur à 50 cm^{-1} .

La figure 3.60 donne l'évolution de la fraction labile en césium pour les compositions R10 et R26 en fonction du nombre de cycles effectués.

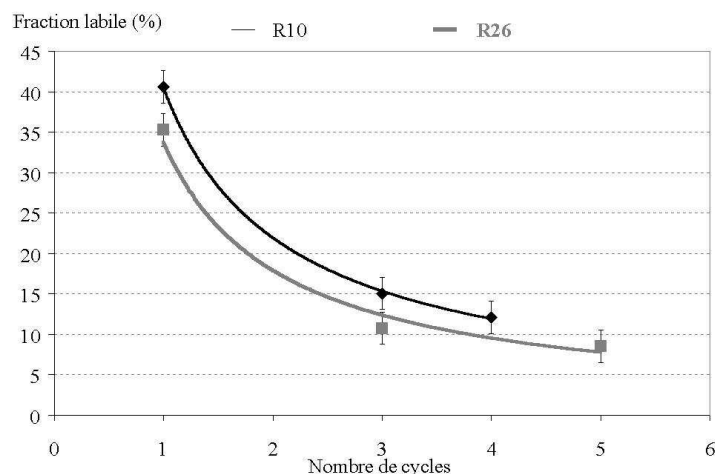


Figure 3.60 : Evolution de la fraction labile en césium pour R10 et R26 en fonction du nombre de cycles de calcination - broyage

Rappelons que dans le système $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2/\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4/\text{NdPO}_4$, seuls $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ contiennent du césium et parmi ces deux derniers composés, seul $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ est rapidement hydrolysé. La quantité de césium libéré en solution renseigne donc indirectement sur la proportion en phases secondaires résiduelles. Cependant, il s'agit là d'une tendance qualitative car il n'est pas certain que dans les conditions du lavage la totalité de $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ ait été dissoute.

On constate toutefois sur les courbes de la figure 3.60 une diminution rapide de la fraction labile en césium des premiers cycles pour atteindre une valeur comprise entre 10 et 15% après une succession de trois cycles. Au delà, le gain en terme de diminution de la fraction labile est nettement atténué.

Cette observation met en évidence le rôle important du nombre de cycles de calcination – broyage sur la proportion de rhabdophanes et ce quelle que soit la formulation initiale considérée. Cependant, ce facteur ne suffit pas à lui seul à assurer un rendement de 100%. De plus, les pastilles révèlent des faciès de rupture par compression au cours du compactage et ce à partir du quatrième cycle pour la composition R10 et du cinquième cycle pour R26. Au delà, la pression de pastillage a dû être diminuée de 100 à 10 MPa. L'élimination progressive de $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ ou la diminution de la taille des grains pourraient expliquer ce phénomène.

2.2.2 Comportement au frittage

Le comportement au frittage d'une poudre de composition R10 après 5 cycles et un ultime broyage de 90 minutes a été étudié. La courbe de retrait en température est présentée sur la figure 3.61.

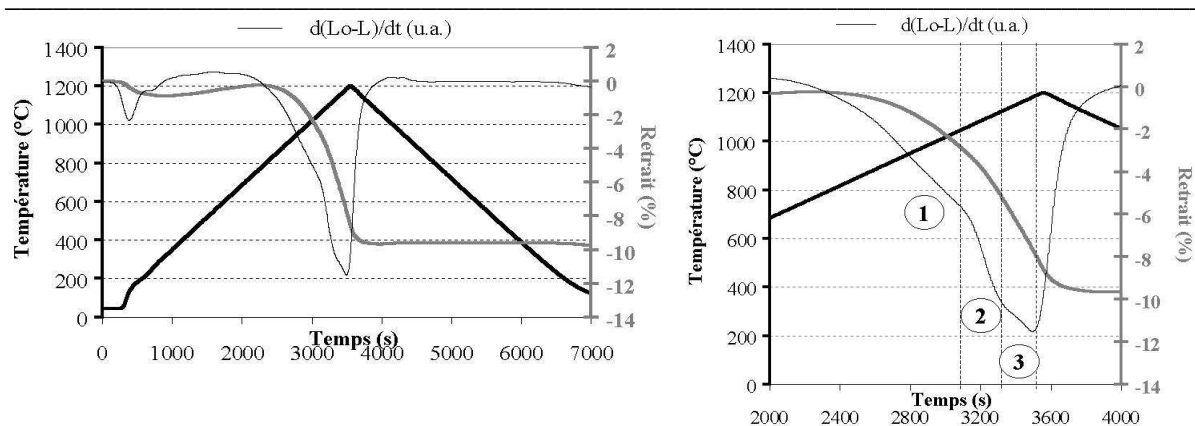


Figure 3.61 : Courbe de retrait en température d'une pastille de 10 mm de diamètre issue de la compression à froid sous 10 MPa d'une poudre de composition R10 broyée 90 minutes après 5 cycles de calcination – broyage

La dérivée première par rapport au temps de la courbe de retrait fait apparaître trois domaines au cours de la montée en température : 800-1060°C, 1060-1125°C et 1125-1200°C. Une accélération de la vitesse de densification est associée au second domaine et correspond vraisemblablement à un frittage en présence d'une phase liquide. Cette observation est cohérente avec la présence de résidus fusibles de Me^1CaPO_4 .

La température maximale du cycle thermique a été fixée à 1200°C en raison de la limite supérieure de stabilité thermique détectée par ATD/ATG (= 1170°C ; cf. tableau 3.15). De plus, au delà de cette température, la reprise de l'échantillon s'avère problématique en raison de l'adhérence de la pastille aux parois en corindon de la canne de mesure via une phase translucide qui est, selon toute vraisemblance, issue de la fusion de Me^1CaPO_4 .

Une pastille de 20 mm de diamètre comprimée à froid sous 10 MPa a été frittée à 1150°C pendant 12 heures. Le taux de densification mesuré atteint 88,5% par rapport à la densité géométrique apparente. La figure 3.62 est une observation au microscope électronique à balayage de la surface de cette pastille.

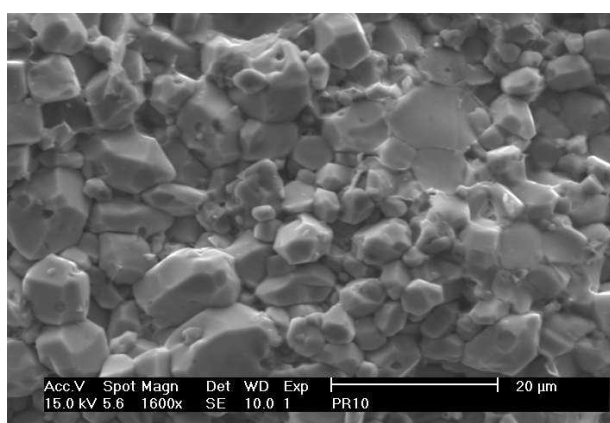


Figure 3.62 : Micrographie de la surface d'une pastille frittée de composition $\text{K}_{0,66}\text{Cs}_{0,33}\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ (poudre ayant subi 5 cycles de calcination – broyage)

L'analyse microsonde révèle la présence d'au moins trois phases. Les formules structurales correspondantes sont données dans le tableau 3.19.

	K	Cs	Ca	Nd	Si	Al	P	O
1	0,57 (0,14)	0,20 (0,04)	0,96 (0,04)	1,09 (0,10)	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	2,0 (0,03)	8
2	0,17 (0,04)	0,00 (-)	2,61 (0,05)	0,24 (0,02)	0,01 (0,01)	0,00 (0,01)	1,97 (0,04)	8
3*	1,10	0,02	13,90	1,29	0,08	10,38	11,75	61,49

* : pourcentage atomique (un seul point analysé)

Tableau 3.19 : Analyse par microsonde d'une pastille frittée de composition $K_{0,67}Cs_{0,33}CaNd(PO_4)_2$ (poudre ayant subi 5 cycles de calcination – broyage)

La première phase a été attribuée à la structure rhabdophane. L'analyse microsonde met en évidence un déficit en alcalins par rapport à la formule stœchiométrique de ce composé (0,57 au lieu de 0,66 pour le potassium et 0,20 au lieu de 0,33 pour le césium). Celui-ci peut s'expliquer par une température et un temps de frittage trop élevés ayant entraîné une volatilisation d'une partie de ces éléments. Cependant, la présence d'un phosphate de néodyme et de calcium sous jacent est une autre interprétation possible à cette observation.

La présence de la deuxième phase est attribuée à un phosphate tricalcique qui est l'un des produits de dégradation thermique de $Me^I CaPO_4$. La phase notée 3 ne correspondant quant à elle à aucune composition définie, aucune formule structurale n'a été proposée. Cette phase qui est riche en aluminium (pourcentage atomique supérieur à 10%) met en évidence le rôle particulier de cet élément. Celui-ci semble ainsi interagir avec les autres composés selon un mécanisme encore mal identifié. Les sources de pollution en aluminium sont multiples au cours du procédé de synthèse. En effet, lors du broyage, l'usure naturelle des boulets en corindon crée une contamination de la poudre. Ainsi, la proportion en alumine dans la poudre a été évaluée en pesant les boulets avant et après chaque broyage et en négligeant la fraction due à l'usure naturelle de la jarre. Le pourcentage massique en alumine est ainsi inférieur à 5% au terme des cinq cycles de calcination - broyage. Une autre source de contamination peut provenir des creusets en alumine dans lesquels sont effectuées les calcinations successives. La part de cette contamination est plus difficile à évaluer par simple différence de masse. Cependant, elle peut être considérée comme négligeable par rapport aux effets du broyage. Cette caractérisation montre finalement que la succession de plusieurs cycles de calcination – broyage ne suffit pas à elle seule à obtenir un matériau monphasé. Pour caractériser le comportement à l'altération de la pastille frittée, celle-ci a été soumise à un test de lixiviation en soxhlet.

2.2.3 Comportement à l'altération.

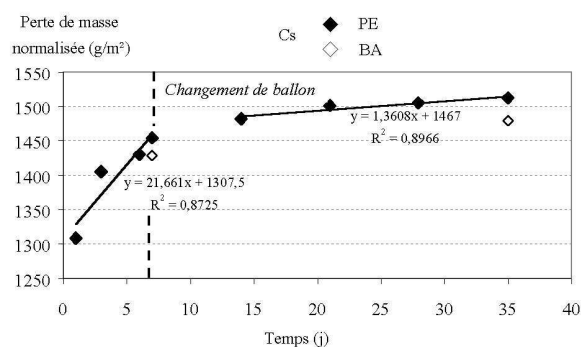
La composition du matériau non altéré déterminée par analyse chimique totale est donnée dans le tableau 3.20 (dosage effectué par ICP/AES au CEREGE, UMR 6635, Aix-en-Provence).

	Al	K	Cs	Ca	Nd	P
% expérimental	3,38	6,06	7,56	8,53	29,90	14,00
% corrigé (- Al_2O_3)	-	6,47	8,08	9,11	31,94	14,96
% théorique	-	5,90	9,87	9,02	32,46	13,94

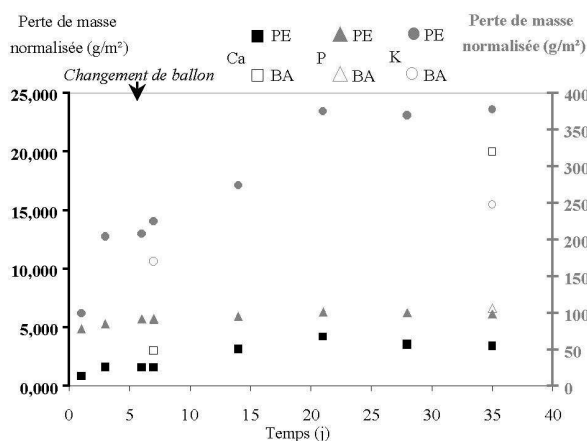
Tableau 3.20 : Composition d'une pastille frittée de composition $K_{0,6}Cs_{0,33}CaNd(PO_4)_2$ (R10) (poudre ayant subi 5 cycles de calcination – broyage) (pourcentages massiques)

Un bon accord est trouvé entre le pourcentage théorique et celui déduit de l'analyse après déduction de la quantité d'aluminium introduit au cours du procédé (considéré exclusivement sous forme Al_2O_3) hormis pour le césium dont la fraction est plus faible que la valeur attendue (confirmant une volatilisation préférentielle de cet élément au cours du frittage (conversion $Me^I CaPO_4/Ca_3(PO_4)_2$ avec départ sélectif de césium)).

L'évolution des pertes de masse normalisées au cours du temps a été à surface géométrique et fraction élémentaire dans le monolithe constantes mesurée (figures 3.63 et 3.64).



PE : sur la base des prélèvements ; BA : après reprise acide des ballons



PE : sur la base des prélèvements ; BA : après reprise acide des ballons

Figure 3.63 : Pertes de masse normalisées cumulées en césium

Figure 3.64 : Pertes de masse normalisées en calcium, phosphore et potassium

Remarque : le césium et le calcium sont dosés en absorption atomique, le phosphore par ICP/MS et le potassium par ICP/AES.

Sur la figure 3.63, on identifie clairement deux zones qui correspondent aux deux séquences réalisées dans des ballons différents. Au cours de la première séquence, on met en évidence un relâchement massif de césium dès les premiers instants. Ce phénomène s'interprète par la dissolution rapide des résidus de phases du type $Me^I CaPO_4$. La quantité de césium solubilisée équivaut à 22,35% de la fraction initiale au terme de ce traitement. Après changement du ballon, la vitesse (pente de la courbe) diminue et atteint une valeur de 1,36 $g/(m^2.j)$. Ce résultat est cependant à nuancer en fonction de deux paramètres :

- D'une part, la surface qui sert à la normalisation des pertes de masse n'est pas constante car la pastille s'est fissurée au cours de l'altération. De plus, en raison du faible taux de densification obtenu, la présence d'une porosité ouverte peut accroître considérablement la surface réellement accessible au fluide par rapport à l'évaluation géométrique qui est utilisée dans le calcul.
- D'autre part, la fraction élémentaire dans le monolithe est supposée constante au cours du temps ce qui est légitime pour des pertes totales en élément faibles par rapport à la

proportion dans le solide. Dans le cas d'un départ massif de césium comme celui qui a été observé, cette approximation peut être discutable.

De ces deux facteurs, le premier est supposé prépondérant en raison de la fissuration du matériau et conduit à une surévaluation de la vitesse d'altération. Malgré cela, elle reste dans l'ordre de grandeur donné dans la littérature pour d'autres matrices comme la pollucite (cf. Partie I).

Parmi les éléments autres que le césium, le calcium dénote un comportement singulier car sa perte de masse normalisée diminue au cours du temps sur la deuxième séquence ce qui indique une possible reprécipitation de cet élément en solution ($V_{\text{altération}(\text{Ca})} < V_{\text{précipitation}(\text{Ca})}$). Ceci a été confirmé après une reprise à l'acide nitrique des ballons. On montre que le taux de calcium est alors nettement supérieur (Perte normalisée cumulée de 20 g/m²) par rapport à la valeur déduite des prélèvements. Une diminution de la perte de masse normalisée est également observée dans le cas du phosphore. La caractérisation par diffraction des rayons X du matériau après lixiviation n'a cependant pas mis en évidence de précipitation d'une nouvelle phase du type phosphate de calcium. Il est donc à supposer que la précipitation a eu lieu dans le ballon, qui concentre les éléments, et non au niveau de la nacelle dont la fraction liquide est constamment renouvelée.

Conclusion

Il apparaît que la succession de plusieurs cycles de calcination – broyage permet de diminuer notablement la quantité de phases secondaires présentes dans les rhabdophanes. Ceci est confirmé par la mesure de la fraction labile en césium qui est libérée au cours du lavage des poudres. Cette expérience permet, en effet, de tirer une information qualitative sur l'influence de ces cycles : après trois calcinations de 900°C-2h, la fraction labile pour $\text{K}_{0,67}\text{Cs}_{0,33}\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ est ainsi diminuée d'un facteur 2,6 environ. Cependant, ce paramètre ne suffit pas à lui seul à atteindre un rendement de réaction de 100%.

La présence de résidus du type Me^ICaPO_4 ($\text{Me}^I = \text{K}, \text{Cs}$) se concrétise donc dans l'apparition d'une phase liquide entre 1060 et 1125°C au cours du frittage (réalisé à 1150°C pendant 12 heures) qui est ensuite lixiviée en quelques heures en soxhlet. La fraction labile en césium à échéance de 24 heures équivaut, dans ces conditions et pour un matériau ayant subi 5 cycles de 900°C-2h avant frittage, à environ 20% de la quantité initiale. La vitesse d'altération intrinsèque de la rhabdophane mixte reste toutefois dans l'ordre de grandeur attendu compte tenu du faible taux de densification atteint (88,5%). Ceci entraîne, en effet, une sous-estimation de la surface en contact avec l'eau et conduit à une vitesse de l'ordre de 1,36 g/(m².j).

Sur la base de la succession de plusieurs cycles de calcination – broyage, l'influence du mode de synthèse (à partir de nitrates carbonates et oxydes (R) ou de NdPO_4 et $\text{K}_{0,67}\text{Cs}_{0,33}\text{CaPO}_4$ (D)) ou d'ajouts spécifiques (Al_2O_3 , NdPO_4) peut maintenant être précisée.

2.3 Les synthèses à partir de $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaPO}_4$ et NdPO_4

2.3.1 Préparation des réactifs

La monazite est obtenue par calcination à 1400°C pendant 6 heures d'un mélange stoechiométrique ($1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). L'analyse par diffraction des rayons X aussi bien

que par spectrométrie infrarouge ou ATD/ATG a confirmé la pureté de ce réactif et en particulier l'absence de métaphosphates, $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$, fréquemment rencontrés au cours de ce type de synthèse (fusion non congruente au delà de 1280°C [WON 87] pour former de la monazite).

Lors de l'étude de l'influence d'un excès de NdPO_4 sur le rendement en rhabdophane, l'ajout de monazite a été effectué avant la première calcination de telle sorte que le mélange initial avant co-broyage ait la composition : $1\text{CsCaPO}_4, 1\text{NdPO}_4, x\text{NdPO}_{4\text{excès}}$.

Afin de préparer le réactif $\text{K}_{0,67}\text{Cs}_{0,33}\text{CaPO}_4$, que l'on notera Me^1CaPO_4 par la suite, une synthèse par calcination d'un précurseur précipité en phase aqueuse a été retenue afin d'assurer une meilleure homogénéité et éviter ainsi une possible ségrégation des deux pôles KCaPO_4 et CsCaPO_4 . Le protocole reprend celui décrit par JINLONG et al. [JIN 01] pour la synthèse de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{CaPO}_4$.

Le mélange initial est constitué par $(1/2\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, 1/2\text{CaCO}_3, 0,67/2\text{K}_2\text{CO}_3, 0,33/2\text{Cs}_2\text{CO}_3)$, il est complété à 100 mL avec de l'eau distillée pour un rapport solide/liquide de 0,47. On ajoute ensuite de l'acide orthophosphorique (à partir de H_3PO_4 (85%)) dilué dans 15 mL d'eau distillée. K_2CO_3 et Cs_2CO_3 sont déshydratés à 300°C pendant une heure à 300°C avant pesée.

Le mélange est alors maintenu sous agitation à température ambiante pendant une heure puis l'excédent d'eau est évaporé après un séjour d'une nuit à l'étuve à 120°C . Afin de déterminer la température de calcination, le produit sec a été caractérisé par ATD/ATG (figure 3.65) et diffraction des rayons X (figure 3.66).

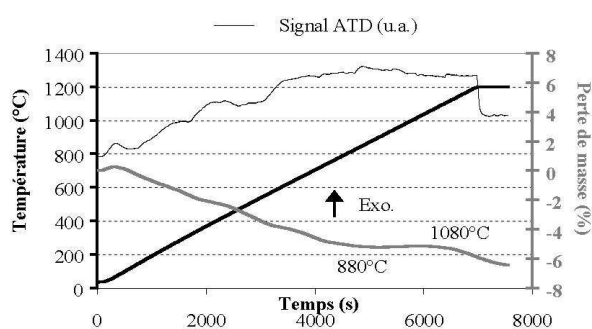


Figure 3.65 : ATD/ATG du gel sec

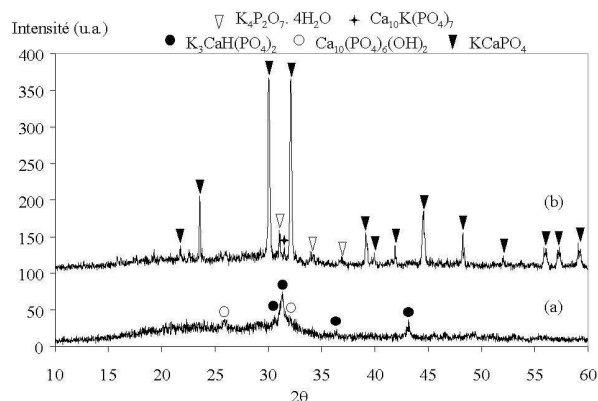


Figure 3.66 : DRX du gel avant calcination (a) et après calcination à 950°C -6h (b)

La courbe thermogravimétrique met en évidence une perte de masse graduelle jusqu'à 880°C et la présence d'un plateau entre 880 et 1080°C . Au delà de 1080°C , de nouvelles pertes de masse ont été enregistrées. Après calcination à 950°C pendant 6 heures, l'allure du diffractogramme montre la présence des raies de diffraction de la phase KCaPO_4 avec un léger décalage par rapport aux positions données par la fiche JCPDS 33-1002 pour ce composé. Ce décalage peut s'expliquer par la substitution partielle du potassium par le césium. On détecte également deux phases minoritaires que sont $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ et un di-phosphate de potassium. Après une seconde calcination à 1050°C pendant 2 heures, aucun changement n'a été observé par rapport au diagramme (b) de la figure 3.66. Pour des températures supérieures, le matériau a été retrouvé fondu et est irrécupérable en raison d'une forte adhésion avec les parois des creusets.

De façon à étudier l'influence de l'aluminium sur la synthèse, un précurseur $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ a été également synthétisé avec un ajout volontaire d'alumine de variété corindon. L'ajout équivaut à un pourcentage massique de 20% par rapport à la masse finale attendue après calcination à 1050°C pendant 2 heures. Ce pourcentage est calculé pour obtenir un dopage à 4% d'aluminium massique dans la rhabdophane, soit un pourcentage majorant la valeur obtenue par analyse chimique totale pour l'échantillon R10 après 5 cycles de calcination – broyage et frittage (3,38%). L'analyse par diffraction des rayons X ne montre pas d'évolution par rapport au diffractogramme (b) de la figure 3.61. On note cependant la présence de raies additionnelles de faible intensité correspondant à l'alumine.

L'observation au microscope électronique à balayage confirme l'existence d'alumine libre non associée à $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$. Ce précurseur apparaît comme très hétérogène avec des zones sans aluminium et d'autres mettant en évidence une incorporation de cet élément dans la structure de $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ (figures 3.67 et 3.68).

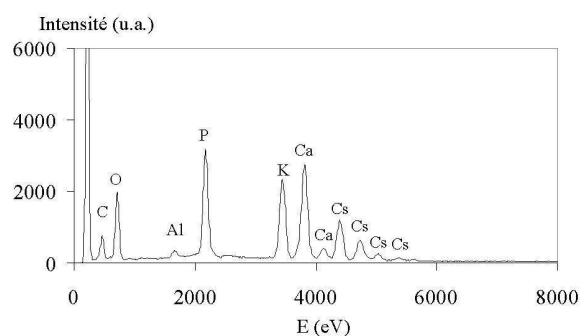
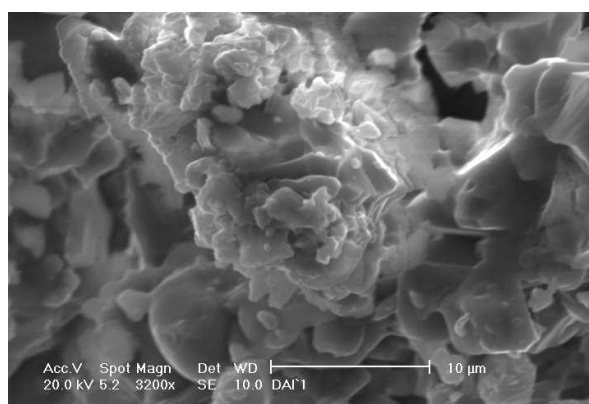


Figure 3.67 : Micrographie MEB de Figure 3.68 : Spectre EDX d'un grain de $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ dopé en Al_2O_3 $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ dopé en aluminium

En dépit de l'hétérogénéité constatée, l'incorporation effective d'aluminium dans la phase $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ montre que cet élément peut jouer un rôle dans la réactivité finale du composé avec la monazite. Le précurseur ainsi synthétisé sera noté par la suite ($\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_{4.x}\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3).

2.3.2 Conditions de synthèse des pastilles

Le tableau 3.21 rassemble les conditions opératoires de synthèse des pastilles obtenues par réaction entre la monazite, NdPO_4 , et un phosphate mixte du type $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Cs}$) pour l'ensemble des formulations étudiées (synthèses de type D).

		D10	D10 (ajout Al ₂ O ₃)	D10 (excès NdPO ₄)		
Synthèse	Excès (pourcentages massiques)	-	4% en Al (par rapport à la masse attendue après réaction)	2% en NdPO ₄ (par rapport à la masse attendue après réaction)		
	Cycles de calcination – broyage	2 cycles de 900°C-2h suivis de 4 cycles de 900°C-6h	2 cycles de 900°C-2h suivis de 4 cycles de 900°C-6h	6 cycles de 900°C-6h		
	Broyage final	Planétaire : 200 t/min, 1h30 (éthanol)	Planétaire : 200 tr/min, 1h30 (éthanol)	Vibro-broyeur : 1h (éthanol)		
	Caractérisation DRX	Rhabdophane Non exclu : traces de Ca ₃ (PO ₄) ₂	Rhabdophane	Rhabdophane Non exclu : traces de Ca ₃ (PO ₄) ₂		
	S _{BET} (m ² /g)	1,55	1,12	1,57		
	d _{pvcno} (g/cm ³)	4,104	4,102	3,986		
	T frittage (°C)	> 1200	> 1200	> 1200		
Frittage		Naturel	Naturel	Sous charge	Naturel	Sous charge
	Conditions	1130°C-7h	1130°C-7h	1000°C-1h-25MPa	1100°C-6h	1000°C-1h-25MPa
	Caractérisation DRX	Rhabdophane + traces de Al ₂ O ₃	Rhabdophane + traces de Al ₂ O ₃ , AlPO ₄ Non exclu : présence de traces de NdPO ₄	Rhabdophane + traces de Al ₂ O ₃ et Ca ₁₀ K(PO ₄) ₇	Rhabdophane	Rhabdophane
	Taux de densification apparent (%)	85,7	80,9	91,2	94,1	92,8
	Analyse chimique (% massique)	Ca : 8,44 ; P : 12,78 ; Cs : 7,07 ; K : 5,38 ; Nd : 28,55 ; Al : 5,21	Ca : 8,22 ; P : 13,19 ; Cs : 7,26 ; K : 5,70 ; Nd : 29,30 ; Al : 3,95	Ca : 8,08 ; P : 12,92 ; Cs : 7,69 ; K : 8,38 ; Nd : 29,50 ; Al : 2,80		

Tableau 3.21 : Conditions de synthèse des pastilles (synthèse type D)

Remarques :

- Les rampes de chauffe et de refroidissement lors des calcinations et du frittage naturel sont de 300°C/h.
- Le broyage planétaire, aussi qualifié de centrifuge, est réalisé pour des masses d'environ 35 g de poudre dans des jarres de 250 mL en corindon avec 5 boulets de 20 mm de diamètre de la même nature. Le broyage par vibro-broyeur utilise pour sa part 7 g de poudre pour des jarres en zircone de 20 mL avec deux billes de 10 mm de diamètre.
- La densité des poudres déterminée par pycnométrie à hélium est assimilée à la densité théorique du matériau
- La température de frittage est déduite à partir du point d'inflexion de la courbe de retrait en température pour une pastille de 10 mm de diamètre pressée uniaxialement à froid sous 100 MPa.
- Le frittage sous charge est réalisé dans une matrice en graphite chemisée avec une barbotine à base d'éthanol et de nitrure de bore. Les rampes de chauffe et de refroidissement lors du frittage sont de 20°/min.

Au cours du cycle thermique, un flux d'argon est maintenu et la pression est relâchée au terme du palier à 1000°C.

- Le taux de densification apparent est calculé en ramenant la densité géométrique apparente des pastilles à la densité théorique de la poudre.
- Les analyses chimiques ont été réalisées sur des pastilles sacrificielles obtenues par frittage naturel : le dosage a été effectué au CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement, UMR 6635, Aix-en-Provence) par ICP/AES après fusion alcaline du matériau.

Après caractérisation par diffraction des rayons X, les matériaux obtenus révèlent la présence majoritaire de rhabdophane parfois associée à des traces de phases secondaires.

Les courbes de retrait en température semblent ne révéler qu'un seul régime jusqu'à 1200°C et ce, quel que soit l'échantillon considéré (D10, D10 (ajout Al_2O_3) ou D10 (excès NdPO_4)). A titre d'illustration, la figure 3.69 présente l'analyse dilatométrique d'une pastille compactée uniaxialement à froid sous 100 MPa correspondant à l'échantillon D10 (broyage planétaire ; $S_{\text{BET}} = 1,55 \text{ m}^2/\text{g}$).

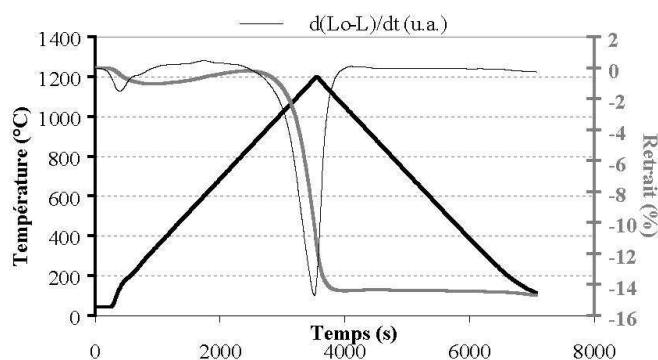


Figure 3.69 : Courbe de retrait en température d'une pastille de formulation D10

On observe que le frittage du matériau débute à 920°C, soit 120° de plus que pour une pastille issue du protocole R (figure 3.61). Le premier domaine de densification en phase solide entre 800 et 1060°C qui avait alors été observé n'est pas clairement identifié dans le cas présent (figure 3.69). Le frittage est de fait amorcé par la fusion des résidus de phase Me^1CaPO_4 .

Les faibles taux de densification qui résultent de ces essais soulignent également la faible réactivité des poudres de départ. De plus, la densification du matériau n'étant pas terminée au terme du cycle de température ($T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$), la température de frittage a été fixée pour toutes les pastilles en dessous de 1170°C qui est la limite supérieure de stabilité thermique pour une rhabdophane de composition $\text{K}_{0,67}\text{Cs}_{0,33}\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$.

2.3.3 Comportement à l'altération

La figure 3.70 présente la fraction labile en césium au terme de 24 heures d'exposition en soxhlet en pourcentages de la fraction élémentaire initiale dans le solide (le césium est dosé par absorption atomique). Cette valeur donne donc une indication indirecte de la quantité résiduelle en phases secondaires du type $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaPO}_4$ dans le matériau. La figure 3.71 montre l'évolution des pertes de masse normalisées basées sur le relâchement en césium à surface géométrique et fraction en césium dans le monolithe constantes (sur la base des prélèvements).

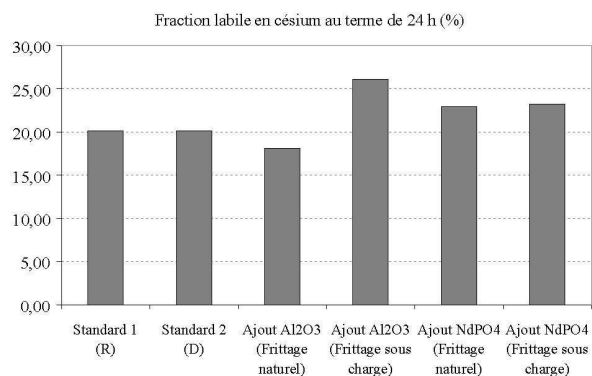


Figure 3.70 : Fraction labile initiale en césium

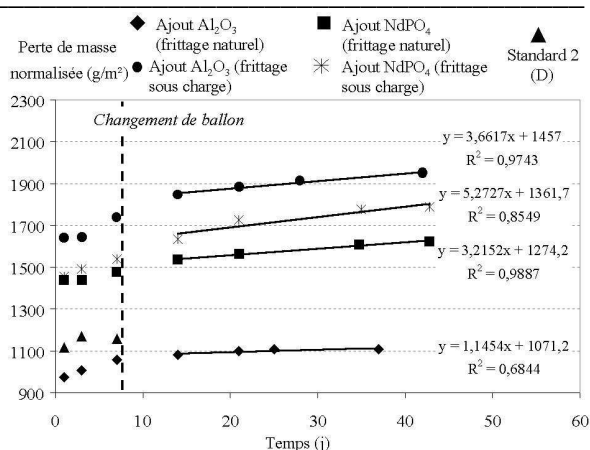


Figure 3.71 : Pertes de masses normalisées en césium

Remarques :

- En raison d'un problème d'étanchéité ayant conduit à la vaporisation de tout le liquide, la deuxième séquence de l'essai Standard 2 (D) n'est pas présentée.
- Les valeurs correspondant à la reprise acide des ballons n'ont pas été ajoutées car aucune précipitation du césium n'a été mise en évidence (bon accord avec les valeurs déduites des prélèvements).

L'essai référencé comme standard 1 (R) correspond à l'expérience décrite dans le paragraphe 2.2.3 (Composition R10 frittée à 1150°C après 5 cycles de calcination – broyage). La fraction labile de césium pour cet essai est ici donnée à titre de comparaison. Ainsi, on constate que cette valeur diffère peu de celle d'un matériau synthétisé selon le mode D à partir des précurseurs $K_{(1-x)}Cs_xCaPO_4$ et $NdPO_4$ (essai Standard 2 (D)).

L'ajout d'alumine induit un comportement avec effet catalytique ou inhibiteur selon le cas (frittage naturel ou sous charge). Ceci pourrait caractériser en fait l'influence de la température : 1130°C pour le frittage naturel et 1000°C pour le frittage sous charge. En effet, à 1000°C, la conversion $(Me^I CaPO_4 \cdot xAl_2O_3, Al_2O_3) / (AlPO_4, Ca_3(PO_4)_2)$ est moins importante qu'à 1130°C. Or, les fractions labiles en césium au terme de 24 heures (figure 3.70) sont normées par rapport à la quantité de cet élément présente dans une pastille frittée à 1130°C. Ceci signifie qu'à rendement égal et si on néglige l'influence du frittage, la fraction soluble dans le matériau fritté à 1000°C est naturellement plus grande qu'à 1130°C. La différence provient de la volatilisation d'une fraction du césium lors de la conversion $(Me^I CaPO_4 \cdot xAl_2O_3, Al_2O_3) / (AlPO_4, Ca_3(PO_4)_2)$ à 1130°C. Il serait donc hasardeux de tirer une conclusion de la comparaison entre l'échantillon fritté sous charge ($T = 1000^\circ C$) et les deux essais correspondant à une composition stœchiométrique de rhabdophanes, "Standard 1" et "Standard 2", frittés à 1150 et 1130°C, respectivement. Cette comparaison ne peut se faire que pour des échantillons dont les températures de frittage sont relativement proches, en l'occurrence avec l'échantillon obtenu par frittage naturel. Ainsi, au delà de 1100°C, la décomposition partielle de $(Me^I CaPO_4 \cdot xAl_2O_3, Al_2O_3)$ avec formation de $AlPO_4$ génère un déficit en phosphore dans le précurseur. Ceci pourrait alors accroître la réactivité vis-à-vis de la monazite et donc le rendement global de synthèse de la rhabdophane, d'où une diminution de la quantité de phases labiles et donc de la quantité de césium relâché par rapport à l'échantillon "Standard 2" (figure 3.70). Toutefois, une autre explication peut également être avancée. Dans la mesure où on admet que $(Me^I CaPO_4 \cdot xAl_2O_3, Al_2O_3)$ se décomposerait thermiquement avec une cinétique plus "grande" que $Me^I CaPO_4$, la fraction résiduelle de phase soluble diminuerait de manière artificielle. En effet, à rendement égal, une

décomposition accrue de $(\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ en $(\text{AlPO}_4, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ (essai : ajout Al_2O_3 (frittage naturel)) par rapport à $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ (essai : standard 2) réduit d'autant la quantité de césium pouvant être relâché en solution (le complément est alors perdu par volatilisation). L'ajout d'un excès de monazite par rapport à la stœchiométrie semble avoir une incidence néfaste sur le rendement réactionnel (comparaison entre les essais "Ajout NdPO_4 (frittage naturel)" et "Standard 2"). Il est cependant difficile d'en tirer une conclusion car cette observation est à nuancer par le fait que l'ajout n'a pas été optimisé (proportion, granulométrie).

Nous retiendrons à ce stade que, bien qu'il soit difficile de comparer les différents essais entre eux en raison des problèmes de stabilité de l'intermédiaire $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$ avec la température de frittage, aucune amélioration significative du rendement n'est observée en fonction du mode de synthèse considéré ou des ajouts éventuels.

La vitesse mesurée sur la deuxième séquence, après changement de ballon oscille entre 1,15 et 5,27 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$. Les points de la première séquence n'ont pas été retenus en raison de la superposition de plusieurs phénomènes comme la mise en solution de la phase $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$. Ainsi, la fracturation des pastilles qui résulte de cette solubilisation engendre une modification de la surface d'échange dans les premiers instants et ces résultats représentent donc une borne supérieure de la vitesse d'altération. De même, en fonction du taux de densification initial, la surface accessible peut différer de l'évaluation géométrique. La figure 3.72 illustre ce propos en présentant les pertes de masse normalisées en césium rapportées à la surface mesurée par BET au krypton pour deux des monolithes précédents.

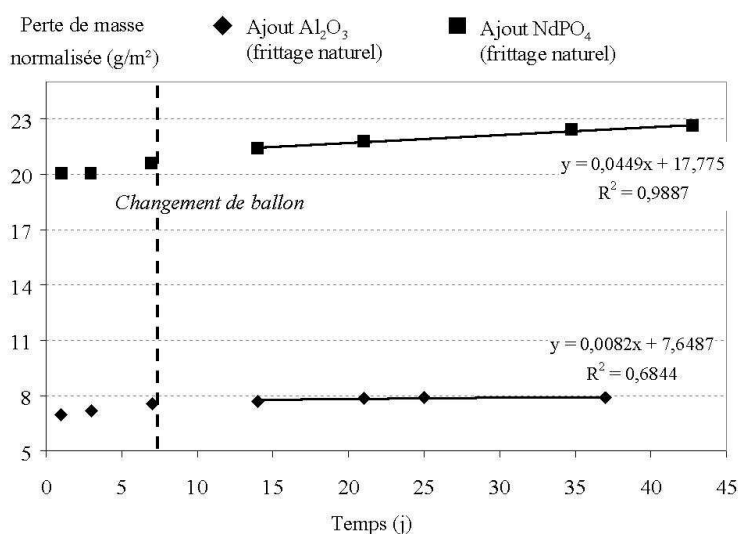


Figure 3.72 : Pertes de masses normalisées en césium rapportées à la surface mesurée par BET au krypton

La vitesse obtenue passe ainsi de 1,14 à $8 \cdot 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$ dans le cas de l'ajout d'alumine ($S_{\text{géométrique}} = 7,283 \text{ cm}^2, S_{\text{BET}} = 1020 \text{ cm}^2$) et de 3,21 à $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$ dans le cas de l'ajout de monazite ($S_{\text{géométrique}} = 7,754 \text{ cm}^2, S_{\text{BET}} = 520 \text{ cm}^2$) et ce pour des frittages naturels.

Conclusion

Les essais précédents ont mis en évidence différents points. En particulier, la température de frittage des différents échantillons est conditionnée par des résidus fusibles de phases du type $Me^I CaPO_4$ ($Me^I = K, Cs$). Elle dépasse la température de décomposition du matériau. L'étude comparative de l'influence du mode de synthèse sur le rendement réactionnel pour la composition $K_{0,67}Cs_{0,33}CsNd(PO_4)_2$ a également montré que celle-ci était minimale après plusieurs cycles de calcination – broyage. En effet, la fraction labile en césium à échéance de 24 heures en mode soxhlet s'établit à 20% indépendamment du type de synthèse considéré (R ou D). L'ajout d'alumine dans le précurseur $K_{(1-x)}Cs_xCaPO_4$ ou l'utilisation d'un excès de monazite n'ont pas permis de révéler un effet catalytique notable sur la réaction. La vitesse d'altération intrinsèque de la rhabdophane (basée sur le relâchement en césium) pour une normalisation à la surface spécifique des monolithes, qui est plus représentative de la surface réellement exposée à l'eau pour de faibles taux de densification, est d'environ $10^{-2} g./(m^2.j)$.

2.4 Synthèse de $CsCaNd(PO_4)_2$ par calcination d'un gel

De façon à assurer une meilleure homogénéité initiale, les différents cations métalliques entrant dans la composition de la rhabdophane $CsCaNd(PO_4)_2$ ont été mélangés en phase aqueuse. A cet effet, les cations Nd^{3+} , Ca^{2+} , Cs^+ ont été introduits sous forme de nitrates avant ajout d'une solution de di-ammonium hydrogénophosphate. Une concentration cationique totale initiale de $0,359 mol.L^{-1}$ avec un rapport molaire de 1 entre les différents cations a été utilisée. La concentration de la solution anionique de phosphates a donc été fixée à $0,239 mol.L^{-1}$ pour obtenir un rapport final de $\frac{Ca + Cs + Nd}{P}$ de 1,5.

A la fin de l'ajout, la solution a été maintenue à température ambiante sous agitation magnétique pendant $\frac{1}{2}$ heure. Puis, l'ensemble a été placé à l'étuve à $100^\circ C$ pendant une journée et a été finalement séché à $130^\circ C$ toute une nuit.

Après un broyage manuel, le solide a été calciné à $1000^\circ C$ pendant 18 heures et caractérisé. La figure 3.73 présente le diagramme de diffraction des rayons X comparé au gel sec.

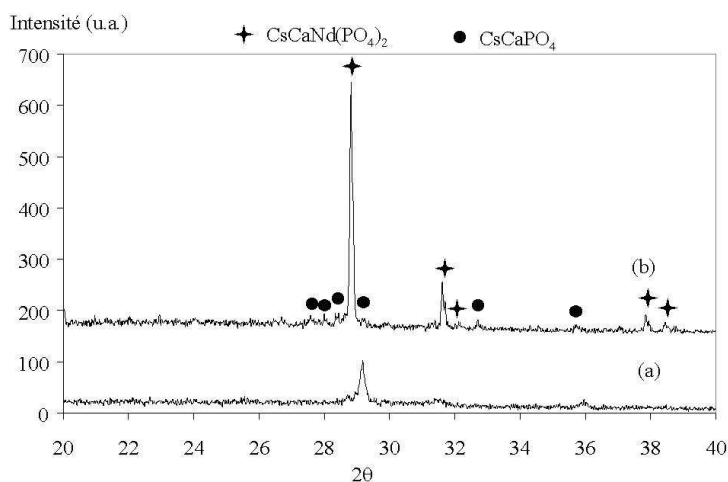
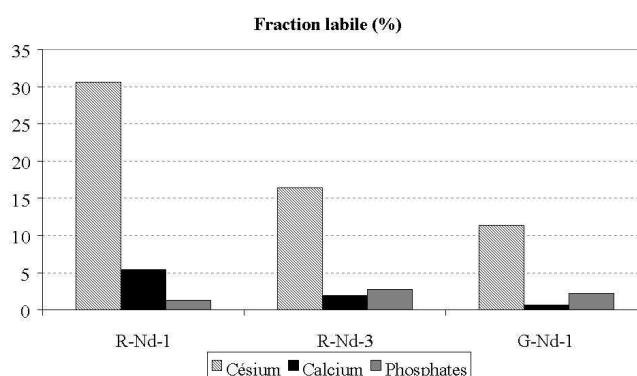


Figure 3.73 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X pour la composition $CsCaNd(PO_4)_2$: gel sec (a) calciné à $1000^\circ C$ -18h (b)

La caractérisation du gel sec ne permet pas de conclure à l'identification d'un composé défini par comparaison avec le fichier JCPDS. Ainsi, aucun des réactifs initiaux n'est retrouvé dans le solide. Après calcination à 1000°C pendant 18 heures (perte de masse de 46,24%), on met en évidence la formation de rhabdophane associée à des traces de CsCaPO₄.

Etant donné qu'il est difficile d'estimer la quantité de CsCaPO₄ résiduel à partir du diagramme de diffraction X, un lavage des poudres calcinées a été réalisé. Le rapport S/V utilisé est inférieur à 92 cm⁻¹ et le temps de lavage a été fixé à ½ heure sous agitation magnétique (T = 22°C). Les quantités de césium, calcium et phosphates libérés en solution ont été dosées par chromatographie ionique. La figure 3.74 montre les résultats ainsi obtenus exprimés en fraction labile par rapport à la composition théorique de la rhabdophane. A titre de comparaison, les données relatives à des matériaux synthétisés à partir du protocole R, pour des températures et des temps de calcination identiques, et lavés dans des conditions analogues ont été ajoutées.



Mode-Nd-x (Mode : protocole de synthèse (type R ou G), x : nombre de cycles de calcination – broyage à 1000°C-18h)

Figure 3.74 : Lavage des rhabdophanes calcinées à partir d'un gel

On met en évidence une diminution très nette de la fraction labile en césium pour une rhabdophane calcinée à partir d'un gel par rapport à un matériau obtenu par le protocole R et ce même après 3 cycles de calcination - broyage. Le taux de césium en solution est ainsi divisé par un facteur 3 pour les deux valeurs extrêmes (30,58% contre 11,39%).

Des rhabdophanes de composition CsCaLa(PO₄)₂ synthétisées par calcination d'un gel à 950°C pendant 18 heures ont été caractérisées par RMN du phosphore et du césium. Les figures 3.75 et 3.76 donnent les spectres obtenus en fonction des traitements.

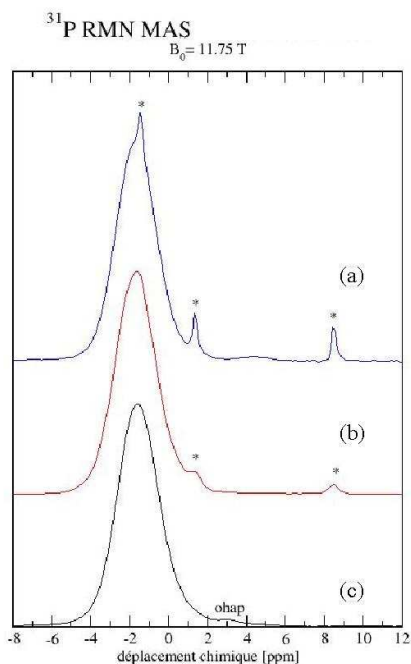


Figure 3.75 : Spectre RMN du phosphore dans $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ calciné à 950°C -18h à partir d'un "gel" (a), lavé 1/2 heure (b), lavé 24 heures (c)

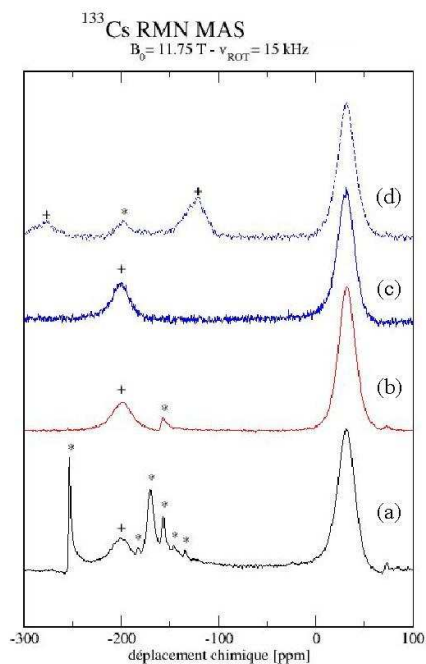


Figure 3.76 : Spectre RMN du césium dans $\text{CsCaLa}(\text{PO}_4)_2$ calciné à 950°C -18h à partir d'un "gel" (a), lavé 1/2 heure (b), lavé 24 heures ($v_{\text{rot}}=15\text{kHz}$) (c), lavé 24 heures ($v_{\text{rot}}=10\text{kHz}$) (d)

Remarque : Le symbole "*" désigne une phase autre que la rhabdophane et "+" une bande de rotation.
ohap : hydroxyapatite.

Cette analyse montre la présence de CsCaPO_4 en tant que phase secondaire. Celui-ci est aisément visualisé sur les spectres (a) et (b) de la figure 3.75 (indexé par le symbole "*"). Afin d'estimer la quantité résiduelle en CsCaPO_4 dans le matériau non lavé une quantification a été réalisée à partir des aires des pics (proportionnelles au nombre de noyaux dans l'échantillon) sur les spectres RMN du phosphore. La valeur ainsi trouvée s'élève à $6,0 (\pm 0,5) \%$. A titre de comparaison, le même calcul effectué pour un matériau obtenu par le protocole R dans des conditions de calcination proches donne une teneur en phases secondaires (CsCaPO_4 + divers) de l'ordre de $33,5 (\pm 0,5) \%$. Cette tendance est en accord avec les résultats de lavage précédents obtenus pour $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$. On note néanmoins sur les spectres RMN du césium que la nature et le nombre des phases secondaires diffèrent par rapport à une rhabdophane issue du protocole R.

Conclusion

La plus grande homogénéité obtenue par mélange aqueux des cations constitutifs de la rhabdophane permet d'obtenir un meilleur rendement par rapport aux matériaux élaborés par calcination de mélanges entre phases solides. Les expériences de lavage menées pour une rhabdophane de composition $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenue par différents protocoles montrent ainsi une diminution de la fraction labile en césium d'un facteur 1,4 à 2,6 en faveur du protocole "gel". La nature différenciée des phases secondaires selon la synthèse semble également indiquer que la formation par calcination d'un "gel" suit un mécanisme distinct de celui présenté pour les protocoles R ou D. En effet, le calcium, rendu "disponible" à basse température, peut former de nouveaux intermédiaires, différents de ceux rencontrés pour les rhabdophanes issues des deux modes de synthèse par voie sèche. Rappelons que pour celles-ci, le calcium était initialement immobilisé dans des phases réagissant à haute température (CaCO_3 et $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$, respectivement) et qu'en calcinant CaCO_3 à 1000°C pour former CaO , la réactivité globale pouvait s'en trouver modifiée.

3 Bilan

Au terme de cette étude, il apparaît que la structure de la rhabdophane est suffisamment souple pour autoriser un certain nombre de substitutions, notamment au niveau des sites des alcalins. Ainsi, l'existence d'une solution solide $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,33$) a été démontrée. L'intérêt de cette formulation est double puisqu'elle permet d'une part de ramener la teneur en césium à une valeur satisfaisante pour la contrainte thermique et d'accommoder d'autre part d'éventuelles impuretés. En effet, en dépit d'une sélectivité poussée des calixarènes lors de l'extraction du césium vis-à-vis des autres éléments alcalins, ces derniers constituent des impuretés potentielles du procédé de séparation. Leur présence peut donc être prise en compte en ajustant la formulation initiale de la rhabdophane.

Plusieurs propriétés d'intérêt de ces matériaux ont pu être établies. En particulier, la stabilité thermique d'une rhabdophane dopée à hauteur de 10% en masse de césium s'établit à 1100°C et sa durabilité chimique intrinsèque, mesurée par la vitesse d'altération, est de 10^{-2} g/(m².j) en moyenne. Compte tenu du pouvoir thermogène du césium et de son affinité pour les vecteurs de dissémination, ces résultats apparaissent comme positifs et comparables aux performances des autres matrices minérales étudiées (cf. partie I).

Ces propriétés sont cependant tempérées par une réaction incomplète dont le rendement en termes de césium incorporé est de 80%. Cette valeur est atteinte après la succession de plusieurs cycles de calcination – broyage et est indépendante du mode de synthèse choisi : synthèse à partir de CsNO_3 (protocole R) ou synthèse à partir de $\text{K}_{0,67}\text{Cs}_{0,33}\text{CaPO}_4$ (protocole D). La présence de résidus de phosphate mixte de calcium et césium/potassium, $\text{Me}^{\text{I}}\text{CaPO}_4$, ne permet pas d'envisager un conditionnement sûr en l'état. L'influence d'ajouts, comme Al_2O_3 ou NdPO_4 , pour déplacer l'équilibre n'a pas permis d'améliorer ce résultat. Toutefois, un mélange intime des cations constitutifs de la rhabdophane en phase aqueuse, testé à titre exploratoire pour la composition $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, a montré qu'un gain significatif du rendement pouvait être obtenu par ce biais. Finalement, une étude paramétrique (pH, température,...) des conditions de formation du "gel" avant calcination devrait également permettre d'optimiser ce rendement. La formation d'une solution solide, $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$, resterait alors à investiguer pour former un matériau monophasé.

Bibliographie - Partie III

- [BER 99] : C. BERTRAND, Document CEA, Note technique NT SEP/LEMC 99/804, 1999
- [BER 00] : C. BERTRAND, D. GOSSET, Document CEA, Note technique NT SEP/LEMC 00/13, 2000
- [BRO 90] : W. BRONOWSKA, A. PIETRASZKO, Solid State Communications, **76 (3)**, 1990, pp. 293-298
- [BUK 84] : G.A. BUKHALOVA, I.V. MARDROSOVA, M.M. ALI, Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, **20 (8)**, 1984, pp. 1405-1408
- [JIN 01] : N. JINLONG, Z. ZHENXI, J. DAZONG, Y. SHENGHONG, M. GUANGLAI, W. KEGUANG, Journal of Materials science, **36**, 2001, pp. 3805-3808
- [JOU 83] : N. EL JOUHARI, A. DAOUDI, C.R. Acad. Sc. Paris, **297 (II)**, 1983, pp. 803-806
- [KEL 85] : L.P. KELLER, G.J. MC CARTHY, R.G. GARVEY, Materials Research Bulletin, **20**, 1985, pp. 459-462
- [LOU 88] : M. LOUER, J. PLEVERT, D. LOUER, Acta Crystallographica, **B44**, 1988, p.463
- [LUC 03] : S. LUCAS, Thèse, 2003, Université de Limoges (France), à paraître (Avril 2003).
- [NBS 82] : Natl. Bur. Stand. (Gaithersburg (Maryland, USA)), Monogr. 25, **19**, 1982, p. 70
- [PAR 82] : C. PARENT, P. BOCHU, A. DAOUDI, G. LE FLEM, Journal of Solid State Chemistry, **43**, 1982, pp. 190-195
- [TAB 80] : M. ET-TABIROU, A. DAOUDI, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, **291 (C)**, pp. 93-96
- [VLA 82] : M. VLASSE, P. BOCHU, C. PARENT, J.P. CHAMINADE, A. DAOUDI, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, Acta Crystallographica., **B38**, 1982, pp. 2328-2331

[WON 87] : M.S. WONG, E.R. KREIDLER, Journal of the American Ceramic Society, **70** (6), 1987, p. 396

[WU 92a] : G.Q. WU, M. JANSEN, K. KÖNIGSTEIN, Journal of Solid State Chemistry, **98**, 1992, pp. 210-212

[WU 92b] : G.Q. WU, Z. TANG, Y. YU, P. LIN, M. JANSEN, K. KÖNIGSTEIN, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **610**, 1992, pp. 135-138

Conclusion générale

Dans le cadre du conditionnement des radionucléides séparés, deux familles de phosphates ont été étudiées pour immobiliser le césium : les apatites et les rhabdophanes.

L'étude des analogues naturels du site d'Oklo au Gabon a conduit à proposer les apatites comme matrice de conditionnement pour de nombreux radionucléides. A partir des résultats de SENAMAUD et al. [SEN 99a] sur $\text{Ca}_7\text{Nd}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{FO}_{0,5}$, différentes formulations d'apatites ont été étudiées afin de préciser l'influence de la composition sur le taux d'incorporation en césium : influence des groupements silicates (études de compositions phosphatées et phospho-silicatées) et rôle du calcium (substitution par du baryum). Ces matériaux ont été obtenus à la suite de deux étapes de calcination. La première, réalisée sans ajout de césium, constitue un pré-traitement des réactifs destiné à diminuer le nombre d'espèces dans le milieu. L'intermédiaire ainsi formé, qui est représenté par la stœchiométrie d'un composé lacunaire, subit ensuite une deuxième calcination en présence de carbonate de césium.

Nous avons montré que quelles que soient les conditions de synthèse, le matériau formé est polyphasé. En outre, le césium est distribué de manière très hétérogène au sein de la matrice. La teneur effectivement incorporée dans les apatites atteint ainsi 5,12% pour une formulation au baryum contre moins de 2% pour des apatites calciques. Parmi les phases secondaires identifiées, plusieurs phosphates, comme BaCsPO_4 et $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, ont également piégé une fraction importante de césium. Devant la complexité de ces résultats, des systèmes plus simples, qui évitent en particulier l'utilisation d'intermédiaires polyphasés, à la réactivité mal maîtrisée, ont été étudiés.

Les essais menés à partir d'une hydroxyapatite lacunaire monophasée ont révélé la présence d'un phosphate de calcium de formule $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ dans lequel on retrouve la quasi-totalité du césium introduit. Ceci s'explique par la décomposition à basse température de l'apatite lacunaire. D'autres expériences, à partir de phases plus stables, comme $\text{Cs}(\text{Ca},\text{Sr})\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ ou CsPO_3 ont donc été conduites. Dans le premier cas, la trop grande inertie du composé est responsable d'un faible taux d'incorporation du césium dans l'apatite qui reste inférieur à 0,1%. En revanche, pour CsPO_3 , cette valeur peut atteindre localement jusqu'à 5,69% dans une apatite au plomb. Toutefois, l'écueil de la présence de phases secondaires comme Cs_3PO_4 ou PbCsPO_4 n'a pas été évité.

Nous pouvons ainsi conclure que le taux d'incorporation en césium dans les apatites est directement lié au volume de la maille. En effet, pour des compositions phosphatées, la substitution du calcium ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1,00 \text{ \AA}$) par des cations de rayon ionique plus élevé comme le baryum ($r(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$) ou le plomb ($r(\text{Pb}^{2+}) = 1,19 \text{ \AA}$) engendre une augmentation du pourcentage massique immobilisé. Ce phénomène est également observé lorsque, pour des apatites calciques, une partie des groupements phosphates est remplacée par des groupements silicates plus volumineux. Cette tendance traduit de fait la diminution de la contrainte stérique avec l'augmentation du volume de maille. Cette contrainte est liée au rayon ionique du césium ($1,78 \text{ \AA}$ en coordination 6) qui est le cation le plus volumineux de la classification périodique. Lorsque cette contrainte est trop importante, la fraction de césium qui n'est pas fixée dans la structure apatitique est responsable de la formation de phases secondaires qui, si elles ne sont pas durables, sont alors rapidement hydrolysées. Or, cette fraction peut atteindre une part importante de la quantité initiale. Ainsi, la fraction labile en césium pour une apatite de composition théorique $\text{Ca}_7\text{Nd}_2\text{Cs}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{FO}_{0,5}$ s'élève à 80%. A ceci s'ajoute la présence d'un autre phosphate, $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, présentant un taux d'incorporation plus élevé que

l'apatite et dont les propriétés vis-à-vis d'un conditionnement dédié du césium n'ont jamais été évaluées. C'est dans cet objectif que ce matériau a par la suite été étudié.

$\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ appartient à une vaste famille dont la structure cristallographique est caractérisée par l'existence de larges tunnels suivant l'axe c de la maille hexagonale. Par analogie structurale avec les phosphates de terres rares hydratés, cette phase a été appelée rhabdophane au césium. Ce matériau a pu être synthétisé par voie sèche à partir des nitrates, carbonates et oxydes des différents cations, à des températures comprises entre 800 et 1100°C. Un mécanisme faisant appel à deux intermédiaires, la monazite NdPO_4 , d'une part et un phosphate pouvant s'écrire CsCaPO_4 , d'autre part, a été proposé pour expliquer la formation de rhabdophane. Ce schéma a mis également en évidence la difficulté d'obtenir un matériau monophasé. En effet, la ségrégation de ces intermédiaires réactionnels dans les poudres après calcination est responsable d'un rendement réactionnel incomplet. Celui-ci est de fait inférieur à 78% en termes de fraction de césium immobilisé dans $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$; le complément étant fixé par CsCaPO_4 . Or CsCaPO_4 et plus généralement les phases du type $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{CaPO}_4$ où Me^{I} est un alcalin et Me^{II} un alcalino-terreux sont des phases non pérennes en conditions d'altération, car rapidement solubilisées. De plus, elles se décomposent en température avec d'importantes pertes en alcalins.

De façon à pouvoir tenir compte de la présence éventuelle d'impuretés alcalines introduites par le procédé de séparation et ramener la teneur en césium à 10% (en raison d'un pouvoir thermogène important), une formulation de référence substituant une partie du césium par du potassium a été envisagée au travers d'une solution solide du type $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$. Le terme correspondant à $x = 0,33$ (%Cs : 10) a été plus particulièrement investigué car il constitue un compromis entre le taux de charge dans le matériau et la contrainte thermique. S'il a été démontré que la rhabdophane obtenue, $\text{K}_{0,67}\text{Cs}_{0,33}\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$, possède des propriétés intrinsèques qui font de ce matériau une matrice potentielle de conditionnement pour le césium (stabilité thermique supérieure à 1100°C, vitesse d'altération de l'ordre de 10^{-2} g/(m².j)), un rendement proche de 100% doit être impérativement atteint. Or, en l'état actuel, la succession de plusieurs cycles de calcination - broyage permet seulement l'immobilisation de 80% du césium dans la rhabdophane et ceci indépendamment du choix des réactifs au cours du procédé de synthèse en voie sèche. L'influence d'ajouts, comme Al_2O_3 ou NdPO_4 , ne semble pas entraîner une amélioration de ce constat. En revanche, l'amélioration de l'homogénéité du mélange initial des cations entrant dans la composition de la rhabdophane, qui peut être obtenue par une étape de gélification, génère une diminution sensible de la proportion de phases secondaires dans le milieu. L'optimisation de ce procédé qui a été développé à titre exploratoire pour $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ et son application à la solution solide $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ constituent les perspectives de ce travail pour obtenir un matériau monophasé.

L'étape suivante consisterait en une étude plus approfondie des mécanismes de densification de façon à diminuer les températures de frittage de la rhabdophane et des solutions solides. En effet, en l'état, ces températures sont supérieures à celles de décomposition. L'obtention d'un matériau dense permet en effet de limiter la surface d'échange solide - liquide impliquée lors du relâchement des radionucléides en conditions de lixiviation.

Pour compléter ces résultats et valider le matériau en tant que matrice de conditionnement, il conviendra alors d'évaluer ses performances sous l'effet d'une irradiation β et γ et de considérer l'incorporation du baryum, fils radioactif du césium.

INDEX DES FIGURES

Figure 1.1 : Répartition des déchets nucléaires (en grammes) ramenée à une année et pour un habitant [COG 02].....	15
Figure 1.2 : Profil de la vitesse d'altération lors d'un test de lixiviation en mode statique à 90°C d'un verre du type R7T7	17
Figure 1.3 : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue [CLE 02]	19
Figure 1.4 : Schéma de principe de la transmutation du technétium 99 (d'après [CLE 02])...	20
Figure 1.5 : Schéma d'un conteneur auto-confinant pour déchets B	24
Figure 1.6 : Le concept multi-barrières pour le stockage en couches géologiques profondes (d'après [COG 02]).....	25
Figure 1.7 : Evolution temporelle des puissances thermiques spécifiques du césium et quelques actinides mineurs pour un combustible du type UOX2 (4 ans) (d'après [TRO 00])	29
Figure 1.8 : Evolution temporelle de la radiotoxicité du césium et quelques actinides mineurs pour un combustible du type UOX2 (4 ans) (d'après [TRO 00]).....	30
Figure 1.9 : Structure des calix 4 arenes	32
Figure 1.10 : Les différentes conformations que peuvent prendre les calix[4]arene	32
Figure 1.11 : Principe du transport membranaire.....	33
Figure 1.12 : Chaîne d'évolution du césium sous irradiation.	33
Figure 1.13 : Environnement du césium (sphères) dans la pollucite (projection sur le plan $(\bar{1}\bar{1}1)$) (d'après [XU 01])	37
Figure 1.14 : Structure en canaux de la hollandite (d'après [FIE 87])	39
Figure 1.15 : Représentation des sites M' et M" de la structure NZP (d'après [ALA 93]).....	40
Figure 2.1 : Représentation des tunnels de type II d'une apatite phosphocalcique	55
(d'après [ELL 75])	55
Figure 2.2 : Etude ATG de la synthèse de Pr-Ca-Brith4 : I, décomposition des réactifs ; II, plage de calcination exploitable ; III, décomposition	61
Figure 2.3 : Evolution des phases détectées par DRX en fonction de la température de calcination pour la composition Pr-Ca-Brith10 et pour une température de calcination	

telle que $1000^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$: 1000°C -6h (a), 1200°C -6h (b), 1400°C -6h (c), 1500°C -6h (d)	62
Figure 2.4 : Diagramme DRX de Pr-Ca-Brith4 obtenu par calcination à 1200°C pendant 6 heures	64
Figure 2.5 : Diagramme DRX de Pr-Ca-Ap4 obtenu par calcination à 1200°C pendant 6 heures	65
Figure 2.6 : Diagramme DRX de Pr-Ba-Ap7 obtenu par calcination à 1200°C pendant 6 heures	65
Figure 2.7 : ATD/ATG de Cs_2CO_3	67
Figure 2.8 : ATG du mélange entre Pr1400-Ca-Brith10 et Cs_2CO_3	67
Figure 2.9 : ATG du mélange entre Pr1500-Ca-Brith10 et Cs_2CO_3	68
Figure 2.10 : ATG du mélange entre Pr-Ca-Brith4 et Cs_2CO_3	68
Figure 2.11 : ATG du mélange entre Pr-Ca-Ap4 et Cs_2CO_3	68
Figure 2.12 : ATG du mélange entre Pr-Ba-Ap7 et Cs_2CO_3	68
Figure 2.13 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Brith10 à partir de Pr1400-Ca-Brith10 : 500°C -1h (a), 700°C -1h (b), 750°C -1h (c), 800°C -1h (d).....	70
Figure 2.14 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Brith10 à partir de Pr1500-Ca-Brith10 : 620°C -1h (a), 720°C -1h (b), 770°C -1h (c), 900°C -1h (d).....	70
Figure 2.15 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Brith4 : 500°C -1h (a), 800°C -1h (b).....	70
Figure 2.16 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ca-Ap4 : 500°C -1h (a), 800°C -1h (b)	71
Figure 2.17 : Evolution des diagrammes DRX en fonction de la température lors de la synthèse de Ba-Ap7 : 500°C -1h (a), 900°C -1h (b)	71
Figure 2.18 : Micrographies prises au microscope électronique à balayage des phases 4 et 5 pour la composition Ba-Ap7 : électrons secondaires à gauche, électrons rétrodiffusés à droite.....	82
Figure 2.19 : Spectres EDX des compositions 4 et 5 dans Ba-Ap7	83
Figure 2.20 : Dispositif expérimental de synthèse de l'hydroxyapatite lacunaire	87
Figure 2.21 : Diagramme DRX du précurseur lacunaire après séchage à 80°C	88
Figure 2.22 : Incertitude sur le rapport Ca/P déterminée par analyse chimique et diffraction des rayons X quantitative (d'après [RAY 99])	89

Figure 2.23 : Variation du signal m/q en fonction de la température lors de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}$ et Cs_2CO_3	90
Figure 2.24 : ATG de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}$ et Cs_2CO_3 ...	90
Figure 2.25 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination lors de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}$ et Cs_2CO_3 : calcination à 400°C-3h (a), 800°C-3h (b), 1000°C-3h (c)	91
Figure 2.26 : ATD/ATG de la synthèse de $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$	92
Figure 2.27 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Ca}_{10}\text{Cs}(\text{PO}_4)_7$ (a) et du produit obtenu par calcination à 1000°C pendant 3 heures du mélange $(\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}, 0,20\text{Cs}_2\text{CO}_3)$ (b).....	92
Figure 2.28 : Observation au MEB des poudres obtenues après calcination à 800°C (gauche) et 1000°C (droite) pendant 3 heures.....	93
Figure 2.29 : Spectres EDX des deux phases identifiées dans une poudre calcinée à 1000°C pendant 3 heures.....	93
Figure 2.30 : DRX de $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$ (gauche) et $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$ (droite) obtenus par calcination à 1000°C pendant 18 heures	95
Figure 2.31 : DRX de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (gauche) et $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (droite).....	96
Figure 2.32 : ATD/ATG de la réactivité des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr).....	96
Figure 2.33 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température lors de la calcination des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr)	97
Figure 2.34 : DRX de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	101
Figure 2.35 : ATD/ATG du mélange	102
$(8\text{PbO}, 2\text{CsNO}_3, 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$	102
Figure 2.36 : ATD/ATG du mélange $(2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2, 2\text{CsPO}_3, 2\text{PbO})$	102
Figure 2.37 : DRX du mélange $(8\text{PbO}, 2\text{CsNO}_3, 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ après deux calcinations successives à 700°C-6h et à 900°C-6h.....	102
Figure 2.38 : DRX du mélange $(2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2, 2\text{CsPO}_3, 2\text{PbO})$ après deux calcinations successives à 700°C-6h et à 1000°C-6h.....	102
Figure 2.39 : Courbe de retrait en température pour une pastille de composition Ca-Brith10 obtenue par calcination à 800°C pendant une heure : frittage (I) et décomposition (II)	107

Figure 2.40 : Schéma du cycle de frittage sous charge pour une pastille de composition Ca-Brith10 obtenue par calcination à 800°C pendant une heure	108
Figure 2.41 : Diagrammes de diffraction X de la pastille après frittage sous charge : poudre avant frittage (a) et pastille frittée (b).....	110
Figure 2.42 : % de césium et de silicium dissous au cours de l'altération à 100°C en soxhlet de la pastille CaBrith10.....	111
Figure 2.43 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'évolution structurale de la pastille Ca-Brith10 : pastille après frittage sous charge (a), pastille après 30 jours de lixiviation en soxhlet (b)	112
Figure 2.44 : Evolution morphologique de la surface de la pastille avant (gauche) et après lixiviation (droite)	113
Figure 3.1 : Une rhabdophane naturelle	122
Figure 3.2 : Environnement octaédrique du néodyme dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (d'après [VLA 82])	122
Figure 3.3 : Projection sur le plan (001) d'un tiers de la maille de $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ (d'après [TAB 80]).....	123
Figure 3.4 : Environnement octaédrique du potassium dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ (d'après [VLA 82])	123
Figure 3.5 : Diagramme de diffraction des rayons X du mélange réactionnel CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ séché à l'étuve à 100°C.....	126
Figure 3.6 : ATD/ATG du mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) séché à l'étuve à 100°C.....	128
Figure 3.7 : ATD/ATG du mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) calciné préalablement à 900°C pendant 3 heures	129
Figure 3.8 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) : après calcination à 400°C pendant 2 heures (a) ou 24 heures (b)	131
Figure 3.9 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) : après calcination à 900°C pendant 2 heures (a) ou 6 heures (b), à 1000°C pendant 18 heures (c), à 1200°C pendant 48 heures (d), à 1500°C pendant 20 minutes (e).....	131
Figure 3.10 : Diagramme de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par calcination à 1000°C pendant 18 heures d'un mélange (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).....	132

Figure 3.11 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) : après calcination à 400°C pendant 24 heures (a), à 600°C pendant 24 heures (b), à 680°C pendant 24 heures (c), à 780°C pendant 6 heures (d)	133
Figure 3.12 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) : après calcination à 980°C pendant 6 heures (a), à 1050°C pendant 18 heures (b), à 1100°C pendant 6 heures (c).....	134
Figure 3.13 : Diagramme de $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par calcination à 1050°C pendant 18 heures d'un mélange (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).....	134
Figure 3.14 : Spectre infrarouge de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$	137
Figure 3.15 : Micrographies (électrons secondaires) de $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par calcination à 1150°C pendant 6 heures à partir de (CsNO_3 , SrCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).....	138
Figure 3.16 : Micrographies (électrons secondaires) de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ obtenu par calcination à 1000°C -18h à partir de (CsNO_3 , CaCO_3 , $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	139
Figure 3.17 : Spectre EDX des cristaux de rhabdophane $\text{CsSrNd}(\text{PO}_4)_2$	139
Figure 3.18 : Spectre EDX des cristaux de rhabdophane $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$	139
Figure 3.19 : Observation du cœur des agglomérats de poudres	142
Figure 3.20 : Micrographie (électrons secondaires) représentant la structure externe des agglomérats de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ calciné à 1000°C pendant 18 heures à partir de nitrate de césium.....	142
Figure 3.21 : Spectre EDX de la phase (Ca, P, O) de la zone "2"	143
Figure 3.22 : Spectre EDX de la phase (Ca, Cs, P, O) de la zone "2"	143
Figure 3.23 : Micrographie (électrons secondaires) du cœur des agglomérats de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$: phase (Nd, P, O)	143
Figure 3.24 : Spectre EDX de la phase (Nd, P, O) dans $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$	143
Figure 3.25 : Micrographie (électrons rétrodiffusés) du cœur des agglomérats de $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$	144
Figure 3.26 : Spectre EDX de la phase (Nd, P, O) dans $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$	144
Figure 3.27 : Schéma général des agglomérats ($\text{Me}^I\text{CaNd}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Me}^I = \text{K}, \text{Cs}$))	145
Figure 3.28 : DRX de CsH_2PO_4 obtenu par précipitation	147
Figure 3.29 : ATD/ATG de CsH_2PO_4 obtenu par précipitation.....	147
Figure 3.30 : DRX de CsH_2PO_4 calciné à 300°C -15min (a), 300°C -30 min (b)	148
Figure 3.31 : DRX de CsH_2PO_4 calciné à 300°C -45min (a), 800°C -1h (b).....	148

Figure 3.32 : Spectres infrarouges de CsH ₂ PO ₄ : à température ambiante (a), après calcination à 800°C pendant 1 heure (b).....	148
Figure 3.33 : ATD/ATG du mélange (CsH ₂ PO ₄ , CaCO ₃)	149
Figure 3.34 : DRX de CsCaPO ₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures	150
Figure 3.35 : Spectre IR de CsCaPO ₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures....	150
Figure 3.36 : Micrographie (électrons secondaires) de CsCaPO ₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures.....	151
Figure 3.37 : Spectre EDX de CsCaPO ₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures	151
Figure 3.38 : Spectre RMN du césium dans CsCaPO ₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures.....	152
Figure 3.39 : Spectre RMN du phosphore dans CsCaPO ₄ obtenu par calcination à 1000°C pendant 6 heures.....	152
Figure 3.40 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de CsCaPO ₄ (a), CsCaLa(PO ₄) ₂ (b) (à partir de Cs ₂ CO ₃ ; 900°C-18h).....	153
Figure 3.41 : Comparaison des spectres infrarouges de CsCaPO ₄ (en gris), CsCaLa(PO ₄) ₂ (en noir) (à partir de Cs ₂ CO ₃ ; 900°C-18h)	153
Figure 3.42 : Spectre RMN du phosphore pour CsCaLa(PO ₄) ₂ calciné à 900°C-18h à partir de CsNO ₃ (a), lavé ½ heure (b) et 24 heures (c)	154
Figure 3.43 : Spectre RMN du césium pour CsCaLa(PO ₄) ₂ calciné à 900°C-18h à partir de CsNO ₃ (a) lavé ½ heure (b).....	154
Figure 3.44 : Déconvolution du spectre	155
Figure 3.45 : Evolution thermique de CsCaPO ₄ : avant calcination (a), après calcination à 1200°C pendant 6 heures (b), après calcination à 1400°C pendant 6 heures (c)	156
Figure 3.46 : Evolution des rapports m/q lors de la calcination du mélange (CsNO ₃ , CaCO ₃ , 1/2Nd ₂ O ₃ , 2(NH ₄) ₂ HPO ₄).....	157
Figure 3.47 : Mécanisme de formation de CsCaNd(PO ₄) ₂ à partir du mélange (CsNO ₃ , CaCO ₃ , 1/2Nd ₂ O ₃ , 2(NH ₄) ₂ HPO ₄)	159
Figure 3.48 : ATD/ATG du mélange (NdPO ₄ , CsCaPO ₄)	160
Figure 3.49 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'évolution thermique du mélange (NdPO ₄ , CsCaPO ₄) : 900°C-6h (a), 1100°C-6h (b)	161
Figure 3.50 : Courbe de retrait en température pour une rhabdophane calcinée à 1000°C-18h à partir d'un mélange (CsNO ₃ , CaCO ₃ , 1/2Nd ₂ O ₃ , 2(NH ₄) ₂ HPO ₄) et broyée par attrition	162
Figure 3.51 : DRX de la poudre avant et après lavage.....	165
Figure 3.52 : IR de la poudre avant et après lavage	165

Figure 3.53 : ATD/ATG de la poudre après lavage	165
Figure 3.54 : Courbe dilatométrique d'une pastille obtenue à partir de poudre lavée (100 MPa)	165
Figure 3.55 : Evolution de la fraction de césium solubilisée en mode soxhlet pour un monolithe obtenu à partir d'une poudre lavée	166
Figure 3.56 : Evolution de la fraction de calcium et de phosphore solubilisée en mode soxhlet pour un monolithe obtenu à partir d'une poudre lavée	166
Figure 3.57 : DRX de la fraction pulvérulente après lixiviation	168
Figure 3.58 : Evolution des diagrammes de diffraction X en fonction de la formulation.....	172
Figure 3.59 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux d'insertion en césium	173
Figure 3.60 : Evolution de la fraction labile en césium pour R10 et R26 en fonction du nombre de cycles de calcination - broyage	177
Figure 3.61 : Courbe de retrait en température d'une pastille de 10 mm de diamètre issue de la compression à froid sous 10 MPa d'une poudre de composition R10 broyée 90 minutes après 5 cycles de calcination – broyage	178
Figure 3.62 : Micrographie de la surface d'une pastille frittée de composition $K_{0,66}Cs_{0,33}CaNd(PO_4)_2$ (poudre ayant subi 5 cycles de calcination – broyage)	178
PE : sur la base des prélèvements ; BA : après reprise acide des ballons	180
Figure 3.63 : Pertes de masse normalisées cumulées en césium.....	180
PE : sur la base des prélèvements ; BA : après reprise acide des ballons	180
Figure 3.64 : Pertes de masse normalisées en calcium, phosphore et potassium.....	180
Figure 3.65 : ATD/ATG du gel sec.....	182
Figure 3.66 : DRX du gel avant calcination (a) et après calcination à 950°C-6h (b)	182
Figure 3.67 : Micrographie MEB de $Me^I CaPO_4$ dopé en Al_2O_3	183
Figure 3.68 : Spectre EDX d'un grain de $Me^I CaPO_4$ dopé en aluminium	183
Figure 3.69 : Courbe de retrait en température d'une pastille de formulation D10.....	185
Figure 3.70 : Fraction labile initiale en césium.....	186
Figure 3.71 : Pertes de masses normalisées en césium	186
Figure 3.72 : Pertes de masses normalisées en césium rapportées à la surface mesurée par BET au krypton	187
Figure 3.73 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X pour la composition $CsCaNd(PO_4)_2$: gel sec (a) calciné à 1000°C-18h (b).....	188
Figure 3.74 : Lavage des rhabdophanes calcinées à partir d'un gel	189

Figure 3.75 : Spectre RMN du phosphore dans CsCaLa(PO ₄) ₂ calciné à 950°C-18h à partir d'un "gel" (a), lavé ½ heure (b), lavé 24 heures (c).....	190
Figure 3.76 : Spectre RMN du césium dans CsCaLa(PO ₄) ₂ calciné à 950°C-18h à partir d'un "gel" (a), lavé ½ heure (b), lavé 24 heures (v _{rot} =15kHz) (c), lavé 24 heures (v _{rot} =10kHz) (d)	190
Figure A1-1 : Dispositif soxhlet.....	208
Figure A2-2 : Evolution du diagramme DRX de l'oxyde de néodyme commercial en fonction de la température : à température ambiante (a), après calcination de 3 heures à 1000°C (b)	212
Figure A2-3 : Synthèse du di-phosphate de calcium : brushite commerciale (a) calcinée à 1000°C-3h (b).....	213
Figure A2-4 : Di-phosphate de baryum obtenu par calcination à 900°C-18h de BaHPO ₄	213
Figure A4-1 : Incertitude absolue sur le pourcentage massique de TCP β dans les mélanges HAp et TCP β.....	218
Figure A4-2 : Incertitude absolue sur le pourcentage massique de CaO dans les mélanges HAp et CaO	218
Figure A4-3 : Incertitude absolue sur le rapport Ca/P pour 1,5<Ca/P<10/6.....	218
Figure A4-4 : Incertitude absolue sur le rapport Ca/P pour 10/6<Ca/P<2.....	218
Figure A5-1 : Modes de vibration des groupements PO ₄ ³⁻	219

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Classification des déchets nucléaires (d'après [CLE 02])	14
Tableau 1.2 : Composition de la matrice de base du verre R7T7 (d'après [GIN 94])	16
Tableau 1.3 : Caractéristiques des principaux isotopes du césium dans le combustible utilisé (d'après [PAS 63])	27
Tableau 1.4 : Inventaire en césium en fonction du type de combustible (g/tmli : grammes par tonne de métal lourd initial)	28
Tableau 1.5 : Bilans matière du césium radioactif des parcs électronucléaires (kg/j) (d'après [SAL 95])	28
Tableau 1.6 : Durées nécessaires à la transmutation du césium (AEPN)	34
Tableau 1.7 : Altérabilité des principales matrices minérales pour le conditionnement du césium.....	41
Tableau 2.1 : Exemples non exhaustifs de substitutions dans la structure des apatites	54
Tableau 2.2 : Produits de solubilité de la fluorapatite et de l'hydroxyapatite obtenues par précipitation (T = 37°C)	56
Tableau 2.3 : Compositions étudiées dans le cadre de l'incorporation du césium dans la structure des apatites	59
Tableau 2.4 : Valeur des coefficients des équations bilans de la synthèse des différentes apatites.....	60
Tableau 2.5 : Données relatives à l'étude ATG des précurseurs.....	61
Tableau 2.6 : Evolution des phases détectées par DRX en fonction de la température de calcination pour la composition Pr-Ca-Brith10	63
<i>Tableau 2.7 : Composition des différents précurseurs utilisés pour les études de réactivité avec le carbonate de césium.....</i>	<i>59</i>
Tableau 2.8: Suivi de la réactivité des précurseurs avec le carbonate de césium par ATG et choix des températures de synthèse	69
Tableau 2.9 : Evolution des phases détectées par DRX en fonction de la température de calcination pour la synthèse des différentes apatites dopées en césium	72
Tableau 2.10 : Rapport $\frac{(Ca / Ba + Nd + Cs)}{(P + Si)}$ des phases identifiées lors de la synthèse des apatites dopées en césium	74

Tableau 2.11 : Rayons ioniques des différents substituants sur le site Me (coordinece 6) de la structure apatitique (* : d'après [SHA 76] ; ** : d'après [WHI 70]).....	74
Tableau 2.12 : Evolution des paramètres de maille des apatites dans le précurseur et après réaction avec le carbonate de césium ((*) : Le diagramme obtenu n'est pas suffisamment bien résolu pour permettre un calcul des paramètres ; (‡) : Données non précisées dans la référence [SEN 99a]).....	75
Tableau 2.13 : Formules structurales déduites des analyses par microsonde de Ca-Brith10 (à partir de Pr1400-Ca-Brith10) calciné 800°C-1h (extrait de [SEN 99a]).....	76
Tableau 2.14 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX de la poudre Ca-Brith4.....	78
Tableau 2.15 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la composition Ca-Brith4.....	78
Tableau 2.16 : Formules structurales déduites des analyses par microsonde de Ca-Ap11 calciné 770°C-1h (extrait de [SEN 99a])	79
Tableau 2.17 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microsonde pour la composition Ca-Ap11 (d'après [SEN 99a])	79
Tableau 2.18 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX de la poudre Ca-Ap4	80
Tableau 2.19 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la composition Ca-Ap4	80
Tableau 2.20 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX de la poudre Ba-Ap4	82
Tableau 2.21 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la composition Ba-Ap7	84
Tableau 2.22 : Evolution du pourcentage de césium immobilisé dans la structure apatitique.	86
Tableau 2.23 : Domaines de température correspondant aux émissions d'eau et de dioxyde de carbone lors de la réaction entre $\text{Ca}_{9,60}\square_{0,40}(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{PO}_4)_{5,6}(\text{OH})_{1,6}\square_{0,40}$ et Cs_2CO_3	90
Tableau 2.24 : Paramètres de maille des apatites formées au cours de la calcination des mélanges $\text{MeCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeF_2 (Me = Ca, Sr)	98
Tableau 2.25 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX du mélange $\text{CaCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 calciné à 850°C pendant 3 heures	99
Tableau 2.26 : Formules structurales déduites des analyses semi-quantitatives par EDX du mélange $\text{SrCsNd}(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, SrF_2 calciné à 900°C pendant 3 heures.....	99

Tableau 2.27 : Formules structurales déduites de la microanalyse par EDX des pyromorphites en fonction du type de mélange.....	103
Tableau 2.28 : Comparaison des résultats obtenus par DRX et microanalyse EDX pour les pyromorphites synthétiques en fonction du type de mélange	105
Tableau 2.29 : Densité de la pastille obtenue par frittage sous charge à 900°C pour la composition Ca-Brith10	110
Tableau 2.30 : Composition chimique de la pastille frittée avant lixiviation (pourcentages massiques)	111
Tableau 2.31 : Formules structurales déduites à partir des analyses semi-quantitatives par EDX de la pastille altérée.....	113
Tableau 2.32 : Comparaison des résultats de diffraction des rayons X et de microanalyse par EDX pour la pastille altérée	114
Tableau 3.1 : Substitutions au sein des phases $Me^I Me^II Me^III (XO_4)_2$, isotypes de $CsCaNd(PO_4)_2$	121
Tableau 3.2 : Analyse thermogravimétrique des réactions de synthèse des rhabdophanes ...	127
Tableau 3.3 : Températures des évènements thermiques après décomposition des réactifs en fonction de la composition et du précurseur	130
Tableau 3.4 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange $CsNO_3, CaCO_3, 1/2Nd_2O_3, 2(NH_4)_2HPO_4$ (M : majoritaire ; m : minoritaire)	132
Tableau 3.5 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le mélange ($CsNO_3, SrCO_3, 1/2Nd_2O_3, 2(NH_4)_2HPO_4$).....	134
Tableau 3.6 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes compositions étudiées (M : majoritaire ; m : minoritaire, t : traces).....	136
Tableau 3.7 : Paramètres de maille des rhabdophanes.....	136
Tableau 3.8 : Attribution des bandes de vibration infrarouge de $CsCaNd(PO_4)_2$	137
Tableau 3.9 : Attribution des bandes de vibration IR de $CsPO_3$	149
Tableau 3.10 : Attribution des bandes infrarouges du mélange ($CsH_2PO_4, CaCO_3$) calciné à 1000°C-6h	150
Tableau 3.11 : Evolution thermique du mélange ($CsNO_3, CaCO_3, 1/2Nd_2O_3, 2(NH_4)_2HPO_4$)	158
Tableau 3.12 : Lavage de la poudre de rhabdophane broyée	164
Tableau 3.13 : Reprise acide des ballons	167
Tableau 3.14 : Compositions étudiées dans la solution solide $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$	170

Tableau 3.15 : Analyse thermogravimétrique des réactions de synthèse des rhabdophanes de la solution solide $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$	171
Tableau 3.16 : Analyse par diffraction des rayons X de la solution solide $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$	172
Tableau 3.17 : Formules structurales déduites de la microanalyse par EDX des rhabdophanes $K_{(1-x)}Cs_xCaNd(PO_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0,33$)	173
Tableau 3.18 : Paramètres étudiés	176
Tableau 3.19 : Analyse par microsonde d'une pastille frittée de composition $K_{0,67}Cs_{0,33}CaNd(PO_4)_2$ (poudre ayant subi 5 cycles de calcination – broyage)	179
Tableau 3.20 : Composition d'une pastille frittée de composition $K_{0,6}Cs_{0,33}CaNd(PO_4)_2$ (R10) (poudre ayant subie 5 cycles de calcination – broyage) (pourcentages massiques).....	180
Tableau 3.21 : Conditions de synthèse des pastilles (synthèse type D)	184
Tableau A2-1 : Liste des réactifs utilisés	211
Tableau A3-1 : Calcul des formules structurales	216

Annexe 1

Evaluation de la durabilité chimique des matériaux élaborés.

Protocole de lixiviation en soxhlet

Le test Soxhlet est destiné à évaluer la vitesse d'altération d'un matériau en conditions normalisées : altération par de l'eau distillée en milieu fortement renouvelé à 100°C. La figure A1-1 donne une illustration du dispositif utilisé.

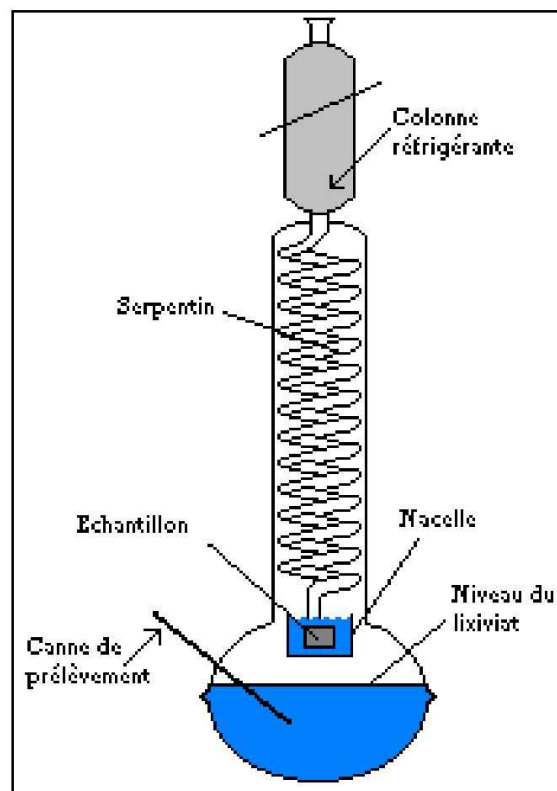


Figure A1-1 : Dispositif soxhlet

Le matériau se présente sous la forme d'une pastille densifiée polie jusqu'au grade 4000 avec un papier abrasif à base de carbure de silicium puis polie à l'aide de pâte diamantée de 1 μm . Durant l'opération de polissage, tout contact avec l'eau est soigneusement évité et une huile de polissage est utilisée pour réaliser l'ensemble de l'opération. La surface géométrique de l'échantillon est mesurée au pied à coulisse. La pastille est ensuite nettoyée dans un bain à ultrasons avec de l'éthanol pendant 5 minutes sur chaque face, séchée toute une nuit dans une étuve à 90°C puis pesée.

Le dispositif expérimental est intégralement réalisé en acier inox 316L. Il comprend un bouilleur, aussi appelé ballon, dans lequel 300 mL d'eau ultrapure sont placés en début d'expérience, une nacelle suspendue où se trouve la pastille à lixivier et un réfrigérant relié à

un circuit d'eau externe qui permet la condensation de la vapeur d'eau. La chauffe du système est assurée par un chauffe ballon d'une puissance de 200 Watts.

Principe de l'expérience

L'eau contenue dans le ballon est portée à ébullition puis se condense dans la colonne réfrigérante et retombe goutte à goutte sur l'échantillon qui se trouve dans la nacelle. Cette dernière (toujours remplie d'eau) se vide par débordement et les éléments relâchés par dissolution sont entraînés dans le ballon où ils sont concentrés.

Différents types de prélèvements de solution sont réalisés. A intervalles de temps prédéterminés, sans arrêter l'expérience, des prélèvements –PE- (au minimum 3) de 15 ml de solution sont effectués directement dans le bouilleur par l'intermédiaire de la canule. Après le dernier prélèvement, le ballon est retiré puis la solution restante (BA) est acidifiée par un volume d' HNO_3 (14N) pour obtenir une normalité de 1N. Cette dernière étape est réalisée de manière à pouvoir quantifier la quantité totale d'élément relâché par la dissolution du matériau. En effet, il est possible que certains éléments soient précipités dans le ballon si les concentrations accumulées sont suffisamment importantes, l'acidification permet alors de remettre en solution les éventuels précipités. Dans le cas où l'élément n'a pas précipité, la quantité totale dissoute déduite des prélèvements et celle du ballon sont identiques ; dans le cas où la quantité déduite du ballon est supérieure à celle des prélèvements, l'élément a précipité. Dans ce dernier cas, seuls les calculs effectués à partir des quantités déduites des ballons sont à prendre en compte pour évaluer la vitesse de dissolution.

Enfin, dans le but d'évaluer une éventuelle fraction labile nuisible* à la détermination des propriétés intrinsèques du matériau, nous avons procédé de manière systématique au changement du ballon (en général après 7 jours d'altération). Le bouilleur est dévissé puis un nouveau ballon contenant 300 ml d'eau ultra-pure est immédiatement remplacé pour qu'une nouvelle séquence d'altération soit réalisée. Comme précédemment, des prélèvements sont réalisés (couramment : chaque 7 jours) et, après une durée nominale de 28 jours, l'expérience est arrêtée et le ballon acidifié (notons qu'il est éventuellement possible de placer un nouveau ballon). Les quantités totales libérées par le matériau correspondent alors à la somme des quantités libérées à chaque séquence.

* l'effet d'une fraction labile d'un élément (ou d'une phase labile présente dans le matériau) a pour conséquence de générer très rapidement des quantités d'éléments pouvant être très importantes. Compte tenu de l'erreur analytique sur le dosage d'un élément (en général 5%), il peut s'avérer difficile voire impossible de pouvoir détecter une évolution de la concentration en fonction du temps si le test n'est pas poursuivi sur une très longue période. De ce fait la contribution sous jacente du matériau peut être masquée.

Expression des résultats

La vitesse d'altération du matériau est déduite de l'évolution en fonction du temps de la perte de masse normalisée qui est définie par :

$$NL_{(i)} = C_{(i)} \cdot V / (S \cdot x_{(i)}) \quad (\text{unité : g} \cdot \text{m}^{-2})$$

Avec

$C_{(i)}$: concentration de l'élément I

V : volume de solution

S : surface de l'échantillon

$x_{(i)}$: fraction massique en élément i dans le matériau

et

$V = dN_{(i)}/dt$ (unité : $g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$)

Deux modes de représentation ont été adoptés :

- l'expression de la fraction labile qui représente la quantité en élément "i" passée en solution par rapport à la quantité initiale dans le monolithe en fonction du temps.
- ou la représentation de la perte de masse normalisée en fonction du temps. En vertu de l'équation ci-dessus, la pente de cette courbe correspond donc à la vitesse d'altération.

Annexe 2

Réactifs

Le tableau A2-1 donne la liste des réactifs utilisés.

Réactif	Fournisseur	Pureté
CaCO ₃	Prolabo	99%
CaHPO ₄ , 2H ₂ O	Fluka Chemika	98%
Ca ₂ P ₂ O ₇	Non commercial	-
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (β)	Prolabo	-
CaF ₂	Prolabo	98%
Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	Prolabo	98%
BaCO ₃	Prolabo	99,5%
Ba(NO ₃) ₂	Merck	99%
BaF ₂	Prolabo	98%
Ba ₂ P ₂ O ₇	Non commercial	-
SrCO ₃	Prolabo	99%
SrF ₂	ChemPur	99,9%
PbO	Prolabo	98%
Cs ₂ CO ₃	Prolabo	98%
CsNO ₃	Merck	99%
K ₂ CO ₃	Prolabo	97%
KNO ₃	Fluka Chemika	99,5%
KH ₂ PO ₄	Merck	99,5%
Nd ₂ O ₃	Merck	99%
Nd(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	Prolabo	99,9%*
La ₂ O ₃	Prolabo	99,99%*
V ₂ O ₅	Prolabo	99%
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Prolabo	99%
SiO ₂	Prolabo	99%
Al ₂ O ₃	Merck	99%

Tableau A2-1 : Liste des réactifs utilisés

* : pureté exprimée par rapport à l'ensemble des oxydes de terres rares présents

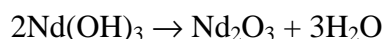
La pureté est contrôlée par DRX et ATD/ATG avant utilisation d'un nouveau lot.

Lorsque des écarts sont constatés par rapport aux données du fournisseur des traitements spécifiques ont été appliqués. Ceux-ci sont décrits ci-après.

Remarque : Pour des raisons de clarté, la synthèse de certains réactifs moins conventionnels ou impliquant des développements particuliers a été directement insérée dans le corps du mémoire.

Nd₂O₃

Nd₂O₃ apparaît comme étant constitué de deux phases, Nd₂O₃ et Nd(OH)₃. Il est calciné à 1000°C pendant 3 heures avec une rampe de chauffe et de refroidissement de 300°C/h pour déshydrater l'hydroxyde en oxyde suivant l'équation :



La figure A2-2 montre l'évolution des diagrammes de diffraction X, avant et après calcination.

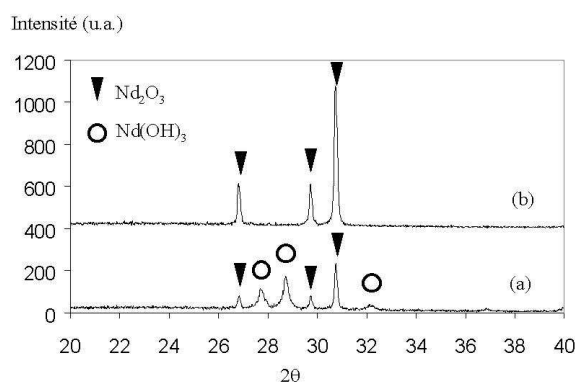


Figure A2-2 : Evolution du diagramme DRX de l'oxyde de néodyme commercial en fonction de la température : à température ambiante (a), après calcination de 3 heures à 1000°C (b)

Après calcination, on ne détecte plus de traces d'hydroxyde de néodyme pour la limite de détection de la diffraction des rayons X. Ainsi, l'oxyde commercial a été systématiquement calciné de façon à s'affranchir de l'erreur de masse molaire induite par la présence éventuelle de $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Ce traitement a été appliqué avant chaque pesée car une réhydratation partielle de l'oxyde calciné et conservé à l'étuve à 120°C a été observée au bout de quelques jours.



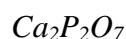
Ce réactif est traité de manière analogue à Nd_2O_3 .



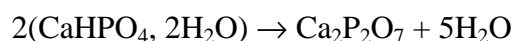
Le carbonate de césium étant un composé fortement hygroscopique, celui-ci a été calciné à 300°C pendant une heure avant pesée. Les travaux de SENAMAUD [SEN 99a] ont montré, en effet, que cette calcination était suffisante pour éliminer l'eau contenue dans ce réactif.



Ce réactif est traité de manière analogue à Cs_2CO_3 .



Le di-phosphate de calcium est obtenu par calcination à 1000°C pendant 3 heures de la brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure A2-3). La réaction de synthèse s'écrit :



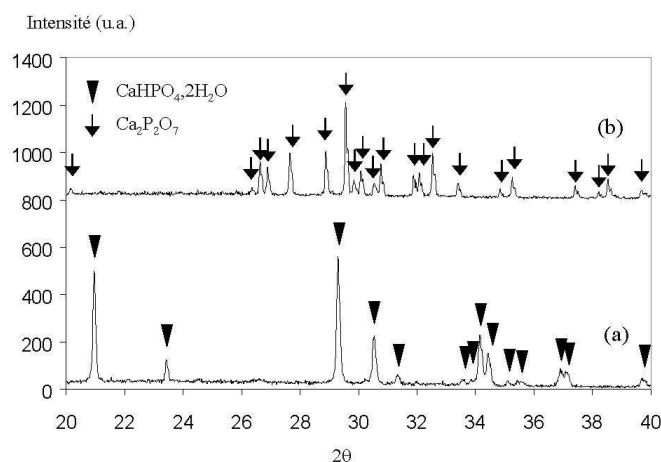


Figure A2-3 : Synthèse du di-phosphate de calcium : brushite commerciale (a) calcinée à 1000°C-3h (b)

Ba₂P₂O₇

Le di-phosphate de baryum est obtenu de manière similaire par calcination de BaHPO₄ à 900°C pendant 18 heures (figure A2-4). BaHPO₄ n'étant pas un réactif commercial, ce dernier a été obtenu par précipitation en milieu aqueux à partir d'une solution de nitrate de baryum, Ba(NO₃)₂, ([Ba²⁺]= 0,260 mol.l⁻¹) et d'une solution de di-ammonium hydrogénophosphate, (NH₄)₂HPO₄, ([PO₄³⁻]= 0,260 mol.l⁻¹) en présence d'un tampon ammoniacal (pH= 8). La solution est filtrée sur büchner après maturation pendant ½ heure sous agitation magnétique et le résidu solide lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 100°C.

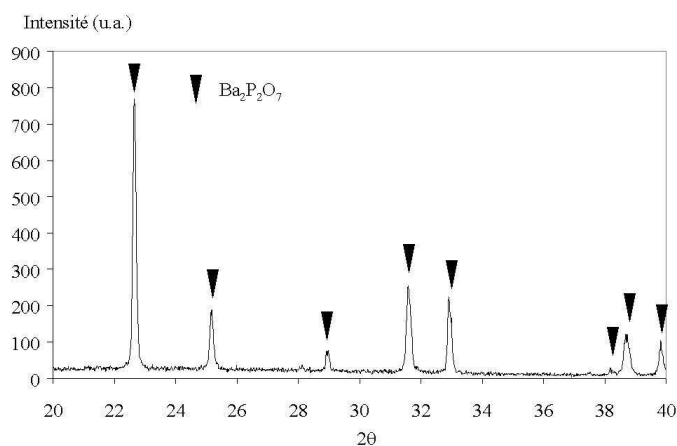


Figure A2-4 : Di-phosphate de baryum obtenu par calcination à 900°C-18h de BaHPO₄

[SEN 99a] : N. SENAMAUD, Incorporation du césium dans une matrice céramique du type apatitique, Thèse, 1999, Université de Limoges (France)

Annexe 3

Calcul des formules structurales

A partir d'une quantification réalisée par EDX

Les éléments analysés sont : Ca, Sr, Ba, Nd, La, Cs, P, V, Si, Al, O et F. Le nombre de points retenus pour effectuer le calcul est compris entre 6 et 10. Sachant que le dosage des anions légers (O^{2-} ou F^-) par EDX est empreint d'une très grande incertitude, le calcul de la formule structurale développé dans cette étude repose uniquement sur le dosage des cations. La somme des pourcentages atomiques est ramenée à 100% en considérant que le complément à 100% de la somme des pourcentages atomiques des cations est constitué par les anions légers. Deux cas de figures peuvent alors se présenter :

L'analyse qualitative ne montre que la présence d'un unique anion léger : O^{2-} ou F^- (mais pas les deux).

La formule structurale est alors déduite à partir du code de calcul associé à l'analyseur EDX (Isis software) par normalisation par rapport à un nombre entier d'anions.

L'analyse qualitative montre la présence simultanée des deux anions légers O^{2-} et F^- .

C'est le cas pour les structures apatitiques pour lesquelles un raisonnement spécifique a été développé :

Pour une apatite de formule nominale $Me_{10}(XO_4)_6F_2$, les pourcentages atomiques en oxygène et fluor sont respectivement de 57,14% et 4,76%. L'anion majoritaire étant O^{2-} , la somme des pourcentages atomiques a donc été ramenée à 100% en excluant le fluor de la quantification élémentaire et en considérant que le complément à 100% de la somme des pourcentages atomiques des cations était constitué exclusivement d'oxygène. L'erreur commise par la non prise en compte du fluor est minimisée par le faible pourcentage atomique de cet élément.

La maille apatitique ainsi considérée comprend 40 atomes (42 atomes moins 2 fluors) dont 16 cations. 6 d'entre eux se trouvent dans les sites tétraédriques. Or, il n'a jamais été mis en évidence de lacune dans les sites tétraédriques. La somme (Si+P) a donc été ramenée à 6 par unité formulaire en multipliant le pourcentage atomique de ces éléments par un facteur $\chi_1\chi_2$. Nous avons considéré que les apatites synthétisées dans cette étude avaient une structure hexagonale compacte, c'est à dire sans éléments (cations ou anions) en insertion dans le réseau. C'est donc à partir de ces hypothèses et du respect de l'électroneutralité que les formules structurales ont été calculées. La somme des cations Me a été ramenée à 10 par unité formulaire en multipliant le pourcentage atomique de ces éléments par un facteur $\chi_1\chi_3$. Le nombre d'atomes de fluor a été fixé à la valeur minimale trouvée par SENAMAUD en microsonde [SEN 99a] pour des matériaux analogues et ayant subi des traitements thermiques similaires, soit 0,75 atomes par unité formulaire. Le nombre d'oxygènes non tétraédriques, noté O4 ou O(tunnel), est alors déduit de l'équation d'électroneutralité.

A partir d'une quantification réalisée par microsonde

Le dosage des anions légers est dans ce cas plus précis que par EDX et permet de s'affranchir d'un certain nombre des hypothèses précédentes, en particulier la normalisation à 100% de la somme des pourcentages atomiques des cations en considérant que le complément

à 100% est constitué par les anions légers (O^{2-} ou F^-). Le nombre de points analysés pour construire la formule structurale varie autour de 10.

Pour les structures non apatitiques

La formule structurale est obtenue en normalisant les différents pourcentages atomiques pour un nombre entier d'oxygène ou de fluor.

Pour les structures apatitiques

La première étape consiste à comparer le pourcentage expérimental et théorique des 16 cations (38,09%). La différence exprimée, en pourcentage, est notée D. D est un terme strictement positif.

De la même manière que ce qui a été décrit pour la quantification par EDX, le pourcentage atomique en phosphore et silicium est ramené par un facteur $\chi_1\chi_2$ à une valeur telle que $Si + P = 6$ et le pourcentage atomique des cations Me est multiplié par un facteur $\chi_1\chi_3$ pour que leur somme soit égale à 10. Ce calcul est en fait une approximation puisqu'il ne prend pas en compte les éventuelles lacunes cationiques. Mais cette méthode a cependant été choisie, car D est toujours positif.

Pour les anions, le calcul est complexe si l'on veut prendre en compte la présence de lacunes anioniques. Le calcul a été fait pour déterminer la quantité minimum de fluor par maille.

Il y a trois sortes d'anions dans les apatites : le fluor, l'oxygène des tétraèdres et l'oxygène des tunnels (O4)

Tout d'abord est pris en compte le fait que l'intensité des raies $K\alpha$ des cations et des anions évolue en corrélation négative dans les apatites [STO 93]. A 100% d'éléments, il doit correspondre 100% d'éléments, ce qui signifie que la quantité perdue en cations est gagnée en anions. La quantité D est ajoutée à celle des anions déterminée expérimentalement. La quantité D ne dépasse pas le pourcent. C'est aussi une approximation, mais qui reste justifiée par le fait que la quantité d'oxygène analysée permet rarement d'atteindre le seuil minimum de 24 atomes par maille.

Pour ne pas surévaluer le fluor, la quantité D est distribuée proportionnellement au fluor et à l'oxygène analysés, ce qui fait qu'en moyenne le fluor bénéficie de 8% de D et l'oxygène de 92% de D.

Concrètement pour le programme développé, cela revient à faire la somme des anions (F+O), déterminée de façon expérimentale, et à regarder le pourcentage χ_F et χ_O que représente chaque anion. $\chi_F + \chi_O = 100$. D exprimé en pourcents, est redistribuée de la manière suivante : $\chi_F.D$ et $\chi_O.D$. La quantité de fluor est donc celle déterminée expérimentalement à laquelle s'ajoute la quantité $\chi_F.D$ (notée $q_F = F_{exp} + \chi_F.D/100$).

Le nombre d'atomes de fluor est donc la quantité q_F multipliée par le coefficient χ_1 (ici égal à 0,42). Le nombre d'atomes O4 est toujours déterminé par l'équation d'électroneutralité.

L'erreur commise en calculant ainsi le fluor vient du fait qu'il n'y a pas 42 atomes par maille. Une fois la formule structurale déterminée par ce programme, il est possible de connaître la somme atomique de tous les éléments (notée S). Tous les calculs faits sur la base de 42 atomes par maille sont faits à nouveau avec S atomes par maille. Il est vrai que pour les cations cet affinement n'a pas de signification car l'écart trouvé est inférieur à l'erreur d'analyse.

Par contre, cet affinement peut avoir une influence sur la quantité de fluor qui va être légèrement abaissée.

Le coefficient χ_1 ne sera plus de 0,42 (en fait 42 atomes sur 100) mais S/100 (noté χ_4). Il en résulte une nouvelle valeur de F et de O4 et un nouvel affinement peut être fait jusqu'à une tolérance que l'on définit. Dans notre cas, seul le premier affinement apporte une légère modification et les autres n'ont pas d'intérêt à être pris en compte.

% atomique expérimental	Opération	Formule structurale
P, Si	Multiplié par $\chi_1\chi_2$ (Microsonde : $0,42 \times \chi_2$; EDX : $0,40 \times \chi_2$)	
Me	Multiplié par $\chi_1\chi_3$ (Microsonde : $0,42 \times \chi_3$; EDX : $0,40 \times \chi_3$)	
F	Microsonde : qF multiplié par χ_4 EDX : 0,75	Microsonde : affiné une fois
O4		Electroneutralité

Tableau A3-1 : Calcul des formules structurales

[STO 93] : J.C. STORMER, M.L. PIERSON, R.C. TACKER, Amer. Miner., **78**, 1993, pp. 641-648

Annexe 4

Protocole de détermination du rapport atomique Ca/P [RAY 99]

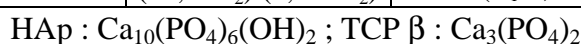
Préparation et contrôle des poudres :

- Calcination de la poudre à 1000°C pendant 15 heures ;
- Test à la phénolphtaléine sur la poudre calcinée (détection de chaux CaO) ;
- Analyse par spectrométrie infrarouge (détection des groupements CO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-}) ;

Détermination des proportions de phases dans le composé biphasé :

Analyse en diffraction des rayons X de la poudre calcinée (pas de $0,02^\circ$ en 2θ , temps de comptage de 19 s).

Domaines de composition	Mélanges HAp+TCP β $1,5 < \text{Ca/P} < 10/6$			Mélanges HAp+CaO $10/6 < \text{Ca/P} < 2$
	% TCP $\beta < 20$	$20 < \%$ TCP $\beta < 80$	% TCP $\beta > 80$	$0 < \%$ CaO < 10
Rapport d'intensités	$R_2 = \frac{I_{\text{TCP}(0210)}}{I_{\text{HAp}(210)}}$	$R_2 = \frac{I_{\text{TCP}(0210)}}{I_{\text{HAp}(210)}}$	$R_1 = \frac{I_{\text{HAp}(211)}}{I_{\text{TCP}(0210)}}$	$R_3 = \frac{I_{\text{CaO}(200)}}{I_{\text{HAp}(202)}}$
% massique	% TCP = $R_2/0,085$	% TCP = $(92,7 \times R_2)/(5,45 + R_2)$	% TCP = $100 - (R_1/0,0111)$	% CaO = $R_3/0,1755$



Seuil qualitatif d'une phase minoritaire : 0,5% en masse d'HAp, TCP β ou CaO

Calcul du rapport Ca/P de la poudre initiale à partir des pourcentages massiques :

$$1,5 < \text{Ca/P} < 10/6 \quad \text{Ca/P} = \frac{\left(\frac{10x(100 - \% \text{TCP})}{M_{\text{HAp}}} + \frac{3x\% \text{TCP}}{M_{\text{TCP}}} \right)}{\left(\frac{6x(100 - \% \text{TCP})}{M_{\text{HAp}}} + \frac{2x\% \text{TCP}}{M_{\text{TCP}}} \right)}$$

où M_{HAp} et M_{TCP} sont les masses molaires de l'HAp ($1004,64 \text{ g.mol}^{-1}$) et du TCP β ($310,18 \text{ g.mol}^{-1}$)

$$10/6 < \text{Ca/P} < 2 \quad \text{Ca/P} = \frac{\left(\frac{10x(100 - \% \text{CaO})}{M_{\text{HAp}}} + \frac{\% \text{CaO}}{M_{\text{CaO}}} \right)}{\left(\frac{6x(100 - \% \text{CaO})}{M_{\text{HAp}}} \right)}$$

où M_{HAp} et M_{CaO} sont les masses molaires de l'HAp ($1004,64 \text{ g.mol}^{-1}$) et de CaO ($56,08 \text{ g.mol}^{-1}$)

Calcul de précision :

Les incertitudes sur les proportions de phases dans les mélanges biphasés sont données par les courbes sur les figures A4-1 et A4-2 et les incertitudes sur le rapport Ca/P par les courbes des figures A4-3 et A4-4

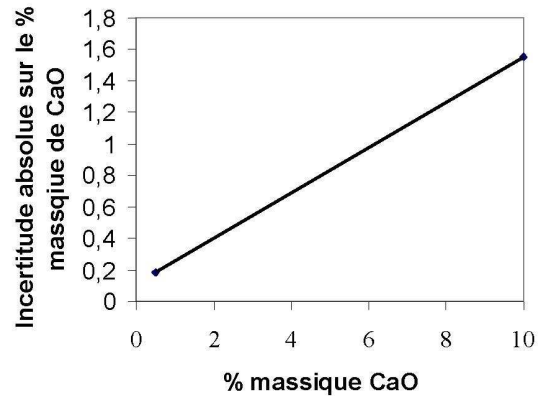
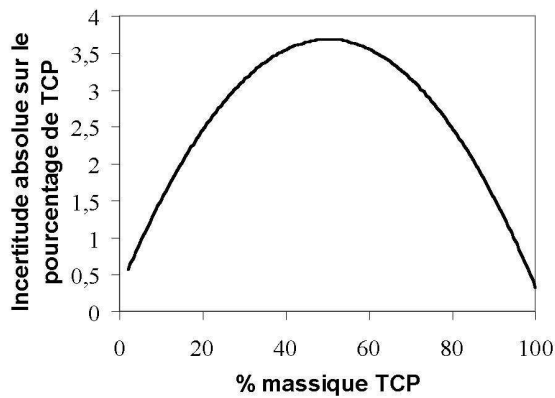


Figure A4-1 : Incertitude absolue sur le pourcentage massique de TCP β dans les mélanges HAp et TCP β

Figure A4-2 : Incertitude absolue sur le pourcentage massique de CaO dans les mélanges HAp et CaO

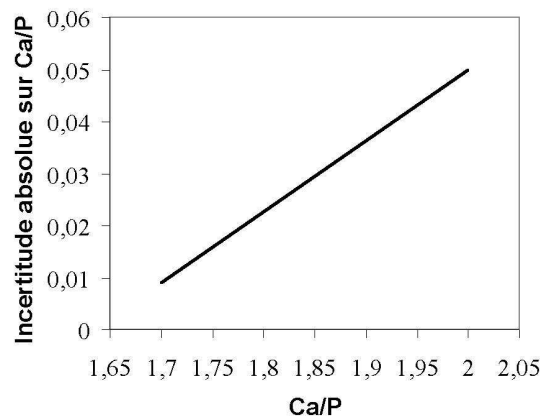
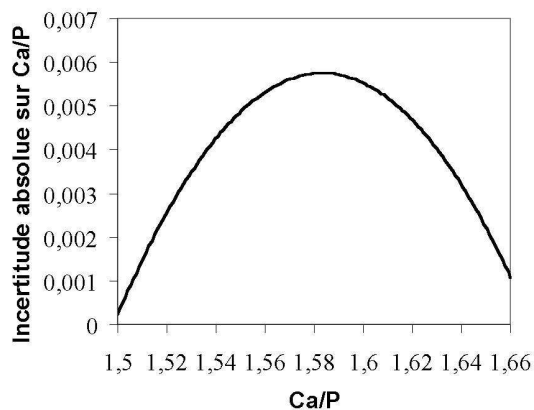


Figure A4-3 : Incertitude absolue sur le rapport Ca/P pour $1,5 < \text{Ca/P} < 10/6$

Figure A4-4 : Incertitude absolue sur le rapport Ca/P pour $10/6 < \text{Ca/P} < 2$

[RAY 99] : S. RAYNAUD, Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite – phosphate tricalcique, Thèse, 1999, Université de Limoges (France)

Annexe 5 :

Méthodes d'analyse et de caractérisation.

1. Méthodes d'analyses physico-chimiques

1.1 Diffraction des rayons X

L'examen par diffraction des rayons X a été réalisé sur des échantillons pulvérulents ou sur monolithe dense au moyen d'un diffractomètre Brüker AXS D8 Advance. Les diagrammes ont été obtenus par exposition aux rayonnements émis par une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'identification des phases présentes a été faite par comparaison avec les données du fichier JCPDS à l'aide du logiciel EVA (v. 6.0) commercialisé par Brüker AXS. De la même façon les calculs de paramètres de maille ont été effectués sur le logiciel Index (v. 3.0.6) du même fournisseur. Un étalon interne constitué d'alumine (variété corindon) ou de fluorure de strontium a été ajouté selon la nature des matériaux pulvérulents à hauteur de 30% en masse lors de cette indexation.

1.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge*

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus en utilisant un interféromètre IR à transformée de Fourier de type Nexus (Thermo Nicolet) entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'appareil utilisé comprend une lampe everglo ($9600-20 \text{ cm}^{-1}$) et est équipé d'une séparatrice en KBr ($7400-350 \text{ cm}^{-1}$) et d'un détecteur DTGS/KBr ($12500-350 \text{ cm}^{-1}$). Le pas d'analyse a été fixé à 2 cm^{-1} ce qui représente une résolution satisfaisante pour l'analyse des solides.

Les pastilles de diamètre 13 mm ont été réalisées avec 200 mg KBr et environ 2% de poudre à analyser. L'opération de broyage de la poudre avec le KBr (conservé à l'étuve pour éviter toute hydratation) est prépondérante car elle conditionne l'aspect des spectres obtenus. Les mélanges ont été ensuite comprimés sous 900 MPa .

Les bandes de vibration des groupements phosphates, PO_4^{3-} , sont caractérisées par quatre modes, souvent notés ν . La figure A5-1 en donne l'illustration.

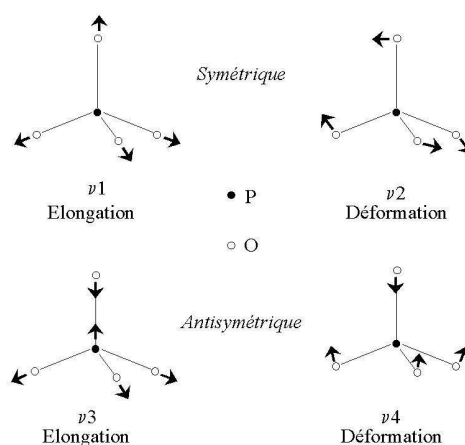


Figure A5-1 : Modes de vibration des groupements PO_4^{3-}

* Un grand merci à M. Eric KOHLER pour son aide pendant ces caractérisations.

1.3 Résonance magnétique nucléaire**

Les caractérisations par RMN ont été effectuées au Service de Chimie Moléculaire du centre CEA de Saclay (DSM/DRECAM/SCM, CEA Saclay, 91 112 Gif-sur-Yvette).

*** Je tiens plus particulièrement à remercier M. Thibault CHARPENTIER, qui a réalisé ces analyses, pour le temps consacré et sa disponibilité lors de nos échanges.*

2. Analyses thermiques

2.1 Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATD/ATG)

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles ont été réalisées au moyen d'un analyseur Setaram TG-DTA 92-16.18. Elles permettent de suivre la perte de masse en fonction de la température et du traitement thermique appliqué. Les vitesses de chauffe et de refroidissement utilisées ont été fixées selon le programme à 5 ou 10°/min. La poudre, de masse connue, est placée dans un creuset en platine sur l'un des supports de la canne de mesure, un creuset vide occupe l'autre place. Deux thermocouples placés au contact des creusets mesurent les variations de température entre le creuset contenant l'échantillon et le creuset qui sert de référence. Les phénomènes enthalpiques, endo ou exo thermiques, comme les changements allotropiques, la fusion ou la cristallisation peuvent ainsi être observés. Ces analyses ont été réalisées sous un flux d'air reconstitué.

2.2 Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles couplée à la spectrométrie de masse (ATD/ATG/SM)[†]

Ces analyses ont été réalisées sur un appareillage de type TA-Instruments SDT 2960 couplé à un spectromètre Pfeiffer Vacuum THERMOSTAR. Les expériences se sont déroulées sous un flux d'argon avec une rampe de chauffe de 20°/min.

† Je remercie M^{elle} Shirley MOUFFE pour son aide pendant ces caractérisations.

2.3 Analyses dilatométriques

Le suivi du retrait en température d'une pastille de 10 mm de diamètre préalablement compactée à froid a été effectué sur un analyseur Setaram TMA 92-16.18. Les rampes de chauffe et de refroidissement ont généralement été fixées à 20°/min avec une atmosphère d'analyse constituée d'air recomposé.

3. Caractérisations physiques des poudres broyées et des monolithes frittés

3.1 Mesure de la surface spécifique

La surface développée par unité de masse de solide qui tient compte de toutes les irrégularités de surface qui existent à l'échelle moléculaire est appelée aire spécifique. La détermination de l'aire spécifique est faite par l'adsorption d'un gaz à basse température suivant la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET). La mesure repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de gaz ainsi fixé permet de déterminer la surface recouverte et donc la surface

spécifique du matériau. Le principe de mesure repose sur l'équation représentative d'une isotherme d'adsorption supposée de la forme suivante :

$$\frac{P/P_s}{V_a * (1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m * C} * \frac{C-1}{V_m * V} * P/P_s$$

avec P : pression partielle de l'adsorbat

Ps : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'essai

Va : volume adsorbé à la pression P

Vm : volume de la monocouche

C: constante relative à l'énergie d'adsorption

Cette fonction, linéaire pour des pressions relatives (P/Ps) comprises entre 0,05 et 0,35, permet de déterminer Vm et de calculer par conséquent la surface spécifique S de l'échantillon par la relation :

$$S = \frac{V_m N \sigma}{V}$$

avec σ : surface d'une molécule de gaz adsorbée

N : nombre d'Avogadro

V : volume molaire dans les conditions normales

Les mesures sur poudres ont été réalisées sur un appareillage Micromeritics GEMINI 2360 utilisant l'azote comme adsorbat. Celui-ci donne le résultat selon la méthode de calcul dite "à un point" ou la méthode multi-point. Un dégazage a été effectué à 150°C pendant une nuit, préalablement à l'adsorption d'une monocouche d'azote.

Les mesures sur monolithes ont été réalisées par la société Pôle de Ressources Industriel Matériaux Et VERRE (PRIMEVERRE, 1350, av. Albert Einstein, 34 000 Montpellier (France)). Le krypton a été utilisé comme adsorbat.

3.2 Mesure de la densité par pycnométrie à hélium

Cette mesure a été réalisée sur un pycnomètre Micromeritics Accupyc 1330. Le dispositif permet de mesurer le volume d'une poudre ou d'un monolithe connaissant la masse, ce qui permet d'en déduire la masse volumique. Le principe de l'analyse repose sur la loi de Mariotte. Un gaz (hélium) contenu dans un volume V_E à la pression P_1 est détendu dans une cellule de volume connu V_C contenant l'échantillon. Le volume de l'échantillon, V_P , est alors donné par l'expression :

$$V_P = V_C - V_E (P_1/P_2 - 1)$$

avec V_P : volume de la poudre utilisée

V_C : volume de la cellule contenant la poudre

V_E : volume étalon

P_1 : pression d'hélium dans V_E (imposé par le manipulateur)

P_2 : pression dans $V_E + V_C - V_P$

4. Observations microscopiques

Les observations et microanalyses par EDX ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage Phillips XL30 équipé d'un analyseur Oxford Instruments EDX Isis analyzer. Les images ont été acquises sur des échantillons métallisés avec une tresse de carbone, en mode électrons secondaires pour une information topographique et en mode électrons rétrodiffusés pour souligner les contrastes chimiques. L'analyse de composition élémentaire est réalisée pour une tension accélératrice de 20 kV à une distance de travail de 10 mm avec une taille de sonde comprise entre 5 et 6 après calibrage de la fenêtre du détecteur avec un étalon de cuivre ou de cobalt massif. Le calcul des formules structurales est décrit dans l'annexe 3.

Les analyses microsonde ont été réalisées au service commun d'analyses par sondes électroniques de l'université H. Poincaré – Nancy I (BP 239, 54 506 Vandoeuvre lès Nancy).

5. Analyses chimiques^{††}

Les analyses du solide ont été réalisées pour une partie au Bureau de Recherches Géologiques et Minières à Orléans (3, av. Claude Guillemin, BP 6009) et pour l'autre au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géoscience et de l'environnement à Aix-en-Provence (Europôle méditerranéen de l'Arbois, BP 80).

Les analyses des liquides ont été effectuées au Laboratoire d'Analyses Radio-chimiques et Chimiques du CEA de Cadarache (DED/SAMRA/LARC, 13 108 St Paul Lez Durance).

Enfin, certaines analyses par chromatographie ionique ont nécessité le concours de l'équipe cimentation du Laboratoire de Chimie du Conditionnement du CEA de Cadarache (DED/SEP/LCC, 13 108 St Paul Lez Durance).

Les techniques utilisées ont été spécifiées dans le corps du mémoire.

^{††} *Je remercie spécialement M^{me} Hélène JUHAN pour sa patience et le temps consacré à l'analyse par absorption atomique du césium et du calcium ainsi que, M. Laurent MARTINET, M^{elle} Agnès PONCHIN et M^{me} Céline CAU-DIT-COUMES qui ont pris part aux caractérisations par méthode chromatographique.*

Mots clés :

*Apatite
Britholite
Rhabdophane
Césium
Conditionnement séparé des radionucléides*

Résumé :

Dans le cadre d'un conditionnement séparé des radionucléides, deux familles de phosphates ont été étudiées pour immobiliser le césium : les apatites et les rhabdophanes. L'incorporation du césium dans les apatites génère des contraintes stériques à l'origine de la formation de phases non durables en conditions d'altération. La persistance après lixiviation d'un phosphate de formule $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ a conduit à s'intéresser aux propriétés de ce composé.

La structure de $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, de type rhabdophane, est constituée de tunnels qui permettent d'accommoder les alcalins les plus volumineux. Le mécanisme réactionnel met en jeu deux intermédiaires : la monazite, NdPO_4 , d'une part et un phosphate non pérenne, CsCaPO_4 , de l'autre. Une rhabdophane contenant 10% en masse de césium révèle une stabilité thermique de 1100°C et une vitesse d'altération intrinsèque de $10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{j})$ en accord avec les caractéristiques souhaitées. L'augmentation du rendement reste l'objectif prioritaire des futures études.

Keywords :

*Apatite
Britholite
Rhabdophane
Cesium
Immobilization of partitioned radionuclides*

Summary :

Two phosphate-based materials were investigated for cesium immobilization after its partitioning from spent nuclear fuel: apatites and rhabdophanes.

The incorporation of cesium into the apatitic lattice creates steric stresses. These stresses induce the formation of secondary phases which are rapidly leached. The effectiveness of the cesium immobilization in this material is not therefore validated. A second phosphate $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$ was consistently found at the end of the leach test and its properties were further characterized.

The structure of $\text{CsCaNd}(\text{PO}_4)_2$, which is rhabdophane-like, is made of large channels which enable the incorporation of the largest alkaline cations. The synthesis involves two intermediates: the monazite, NdPO_4 , and a soluble phosphate, CsCaPO_4 . The study of a rhabdophane with 10 wt.% of cesium reveals satisfactory intrinsic properties: a thermal stability up to 1100°C and a leach rate of $10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$. The next step will be to improve the reaction yield.